KOLLOIDFORSCHUNG IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

H. AMBRONN-JENA · W. BACHMANN-HANNOVER · M. BILTZ-BERLIN-DAHLEM · P. DEBYE-ZÜRICH · K. FAJANS-MÜNCHEN H. FREUNDLICH-BERLIN-LICHTERFELDE · FR. HABER-BERLIN-DAHLEM · E. HÜCKEL-ZÜRICH · W. HÜCKEL-GÖTTINGEN G. JANDER-GÖTTINGEN E JOËL-BERLIN · P. KARRER-ZÜRICH R LORENZ-FRANKFURT A M · A. LOTTERMOSER-DRESDEN SVEN ODÉN-STOCKHOLM · A. DE GREGORIO ROCASOLANO-ZARAGOZA · P SCHERRER-ZÜRICH · S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN · P. A. THIESSEN-GÖTTINGEN · G. WIEGNER-ZÜRICH R. WINTGEN-KÖLN UND ANDEREN MITARBEITERN

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD ZSIGMONDY

GÖTTINGEN

LEIPZIG 1925

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

DAS KOLLOIDE GOLD

VON

R. ZSIGMONDY UND P. A. THIESSEN
GÖTTINGEN

MIT 11 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1925
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

169

Printed in Germany

VORWORT DES HERAUSGEBERS.

Das lebhafte Interesse, welches in weiten Kreisen der Kolloidchemie seit etwa 20 Jahren entgegengebracht wird, hat zu einer unerwartet intensiven Entwicklung dieses neuen Forschungsgebietes geführt.

Die Beteiligung einer großen Zahl von Forschern sehr verschiedener Richtung und Vorbildung hat es mit sich gebracht, daß den Anforderungen, welche die Vertreter der exakten Naturwissenschaften an wissenschaftliche Arbeiten zu stellen pflegen, vielfach nicht genügt wurde; und da die Zahl der einander häufig widersprechenden Angaben bei der raschen Produktion bald recht groß wurde, so ist es kein Wunder, daß die Kolloidchemie bei exakten Forschern an Ansehen nicht gewonnen, sondern eher verloren hat; dazu hat noch die im Anfang dieses Jahrhunderts aufgetretene Tendenz, einen Gegenstand mit allgemeinen Sätzen abzutun, die Vorliebe für deduktive, philosophische Behandlung des Gebietes, die Vernachlässigung der chemischen Natur der in Betracht kommenden Systeme, die zu weitgehende Verallgemeinerung von Einzelbeobachtungen u. a. m. nicht unwesentlich beigetragen. Es hat sogar eine Zeitlang den Anschein gehabt, als würde durch die spekulative Behandlung die experimentelle Forschung weitgehend zurückgedrängt.

Gewiß soll nicht geleugnet werden, daß es biologische und technische Probleme gibt, die kolloidchemische Methoden notwendig brauchen, wobei jedoch das physikalisch und chemisch häufig schlecht definierte biologische oder technische Unter-

suchungsmaterial die Reproduzierbarkeit der Versuchsresultate erschwert; von Monographien, welche solche Gegenstände behandeln, soll jedoch in dieser Sammlung in der Regel abgesehen werden.

Längere Zeit herrschte auf dem Gebiete der Kolloidchemie eine weitgehende Divergenz, indem mehrere zum Teil einander widersprechende Lehren nebeneinander bestanden; gemildert besteht dieser Zustand noch fort.

Die erwähnte mehr spekulative, organisatorisch sammelnde Richtung hat unzweifelhaft der Kolloidchemie eine Reihe begeisterter Anhänger zugeführt, aber unbekümmert um zeitliche Verhältnisse haben andere Forscher, die zunächst vereinzelt in verschiedenen Ländern auftraten, deren Zahl aber in erfreulicher Zunahme begriffen ist, sich bemüht, die der experimentellen Erforschung der Kolloide entgegenstehenden Schwierigkeiten zu überwinden, neue Methoden einzuführen, durch gründliche Untersuchung unsere Kenntnise zu vertiefen und zu erweitern. Diese Bemühungen haben bereits zu reichen und sehr erfreulichen Ergebnissen geführt.

Die Kolloidphysik hat ihre wesentlichen Grundlagen erhalten durch hervorragende theoretische und experimentelle Untersuchungen; besondere, auf die Struktur und Zusammensetzung der Kolloidteilchen gerichtete Forschungen haben allmählich zu einer weitgehenden Aufklärung von ursprünglich ganz verborgenen Verhältnissen geführt.

Es schien dem Herausgeber eine notwendige, wenn auch mühevolle Aufgabe, gemeinsam mit gleichgesinnten Fachgenossen die wichtigsten Ergebnisse der auf das exakte Studium der Kolloide gerichteten Forschung zu sammeln und, übersichtlich geordnet, größeren Kreisen zugänglich zu machen. In Anbetracht der noch sehr ungleichen Entwicklung der einzelnen Gebiete mußte aber von einer Behandlung des Gegenstandes in Handbuchform abgesehen werden.

Es sollen also in Einzeldarstellungen, in größeren oder kleineren in sich abgeschlossenen Monographien die wichtigsten Methoden, Theorien und Ergebnisse der Kolloidforschung zu-

sammengestellt werden, wobei Herausgeber und Mitarbeiter darauf achten werden, in erster Linie die durch sorgfaltige und gewissenhafte Arbeit gewonnenen Resultate zu berücksichtigen und bei Behandlung einander widersprechender Theorien oder Ergebnisse der experimentellen Forschung eine kritische Sichtung des Materials eintreten zu lassen.

Vielfach werden in der Kolloidchemie (wie auch in anderen Zweigen der Wissenschaft) dieselben Ausdrücke in sehr verschiedenem Sinne gebraucht, wodurch Mißverständnisse zustandekommen. Der Herausgeber wird versuchen, in dem Sammelwerk eine einheitliche Nomenklatur, soweit diese jetzt schon möglich ist, durchzuführen.

In getrennten Teilen der Sammlung sollen die wichtigsten Methoden der Kolloidforschung behandelt werden, wie Ultramikroskopie, Ultrafiltration, Dialyse, die Debye-Scherrersche Methode der Röntgenaufnahme regellos orientierter Teilchen. die Anwendung des Polarisationsmikroskops in der Kolloidforschung u. a. m., sowie die Ergebnisse von allgemeinerer Bedeutung, zu welchen diese Methoden geführt haben.

Es sollen ferner die auf exakter Grundlage beruhenden Theorien der Kolloide (der Brownschen Bewegung, des Sedimentationsgleichgewichts, der Koagulation u. a.), soweit sie experimentell gestützt sind, behandelt werden.

Endlich sieht der Herausgeber als einen wesentlichen Teil der Sammlung die Zusammenstellung der gesicherten Forschungsergebnisse an. Die in mühsamen Einzelarbeiten bereits gut erforschten kolloiden Lösungen und Gele sollen entweder gesondert oder systematisch zu Gruppen zusammengefaßt genau beschrieben werden; soweit es bereits möglich ist, soll die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Teilchengröße und Zahl, von der Temperatur, von der Gegenwart von Peptisationsmitteln usw. in Tabellen und Kurven erläutert werden. Nach Möglichkeit soll den speziellen Abschnitten ein einführender historischer und ein allgemeiner Teil für jede Gruppe vorangestellt werden. Aktuelle Fragestellungen sollen nicht unberücksichtigt bleiben und theoretische Folgerungen aus den Versuchsergebnissen kritisch gegeneinander abgewogen werden.

Der Herausgeber hofft mit diesem Sammelwerk, das allmählich die wichtigsten, bereits vorliegenden Ergebnisse der Kolloidforschung in übersichtlicher Darstellung, aber auch die Richtlinien für die weitere Forschung behandeln soll, der Wissenschaft einen guten Dienst erweisen zu können; möge es auch zur Hebung des Ansehens der Kolloidchemie, dieses neuen selbständigen Teiles der Naturwissenschaft, beitragen.

Göttingen, im Mai 1923.

R. Zsigmondy.

INHALT.

A. EINLEITUNG.

Der Ausdruck „kolloides Gold" ist ein Sammelbegriff, unter dem Systeme sehr verschiedener Eigenschaften zusammengefaßt werden. Während verdünnte, von Schutzkolloiden und anderen Substanzen möglichst freie Hydrosole, wie das Formgold, gegen Elektrolyte außerordentlich empfindlich sind und unter diesem Einfluß sehr leicht unter Farbenänderung koagulieren, beim Eindampfen ebenfalls irreversible Zustandsänderungen erleiden und einen unlöslichen Rückstand hinterlassen, zeigen geschützte Hydrosole, gleichgültig, ob sie aus dem Formolgold durch nachträglichen Zusatz von Schutzkolloid oder etwa durch direkte Reduktion einer schutzkolloidhaltigen Lösung hergestellt sind, ein vollkommen abweichendes Verhalten, indem wäßrige Lösungen dieser Kolloidgemenge sich sowohl durch große Elektrolytbeständigkeit auszeichnen, wie auch durch die Eigentümlichkeit, beim Eindampfen einen in Wasser wieder zum ursprünglichen Hydrosol zerteilbaren Rückstand zu hinterlassen. Da also unter dem Ausdruck „kolloides Gold" Systeme von total verschiedenem Verhalten gegenwärtig noch zusammengefaßt werden, so scheint es notwendig, eine Einteilung des Gebietes zu treffen, und wenn man von Reaktionen des Goldes spricht, besondere Bezeichnungen für die betreffenden Präparate einzuführen.

Wir wollen daher im Anschluß an die historische Entwicklung des Gebietes, wenn wir kurz von kolloidem Gold oder von Goldhydrosolen sprechen, nur die nach dem Formolverfahren (Kap. 5) oder nach anderen prinzipiell ähnlichen Methoden hergestellten s c h w a c h a l k a l i s c h e n Hydrosole (vgl. Kap. 5, 6, 8 u. 10, 11 u. 13) verstehen, soweit sie in den Reaktionen mit dem Formolgold übereinstimmen. Die geschützten Goldhydrosole jedoch, welche ein anderes Verhalten zeigen, sollen im

Abschnitt G als kolloide Gemenge oder Mischungen zusammengefaßt werden, deren zuerst näher erkannter Repräsentant der *Cassius*sche Purpur ist.

Da aber auch die Reaktionen selbst der reinen Goldhydrosole in hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sind und die schwach sauren Hydrosole weitgehend andere Reaktionen zeigen, als die schwach alkalischen (Kap. 5, 6, 8 u. 10, 11 u. 13), so empfiehlt es sich, wenn man über spezielle Reaktionen des kolloiden Goldes sprechen will, gekürzte Bezeichnungen der betreffenden Hydrosole einzuführen, so z. B. Au_F für das schwach alkalische Formolgold, Au_{Fs} für ein schwach saures Gold, die Darstellung dieser Präparate ist in den Kap. 7 und 34 mitgeteilt.

Die erwähnten beiden Arten von Goldhydrosolen haben eine ungemein mannigfaltige Anwendung als Reagenzien auf verschiedene andere Substanzen gefunden zur Ergründung von Zustandsänderungen sowie auch zu biologischen und diagnostischen Zwecken.

Bei der großen Empfindlichkeit dieser Reaktionen ist es natürlich unbedingt notwendig, falls man irgendwelche mit den bisherigen Erfahrungen vergleichbaren Resultate erhalten will, sich genau an die bisher üblichen und hier ausführlich wiedergegebenen Vorschriften zu halten. Abweichungen davon wirken außerordentlich irreführend und müssen streng vermieden werden. In weitgehendem Mißverständnis der von uns angestrebten Ziele haben einzelne Forscher geglaubt, etwas wesentlich Neues zu finden, wenn sie Verfahren zur bequemen Herstellung von sehr stabilen, aber auch entsprechend verunreinigten Goldhydrosolen gegeben haben oder scheinbar bequemere Modifikationen gewisser Methoden vorschlugen.

In der Tat ist es jedoch nur unter Anwendung wohl definierter, reiner Goldhydrosole, die in ihren wesentlichen Eigenschaften praktisch stets gleich bleiben, möglich, vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Ebensowenig ist es bei Kolloiden erlaubt, die Ausführung von Versuchen willkürlich in scheinbar selbst geringfügiger Weise abzuändern, ohne daß man Störungen befürchten müßte.

Im Gegenteil: selbst anscheinend nebensächliche Angaben, wie z. B. die Reihenfolge des Hinzugebens von Reagenzien zu einem System oder die Geschwindigkeit ihres Zusatzes, sind oft von maßgebender Wichtigkeit.

Deshalb wurde in der vorliegenden Monographie auf alle Fragen der Herstellung, Kontrolle, Definition und experimentellen Benutzung der Goldhydrosole ausführlich eingegangen.

Die Bearbeitung der umfangreichen Literatur des kolloiden Goldes hat gezeigt, daß viele Mißverständnisse auf ungenügende Berücksichtigung der oben genannten Punkte zurückzuführen sind. Viel Mühe und Zeit wurde fruchtlos aufgewandet, die unter Beachtung der grundsätzlichen Voraussetzungen für das Arbeiten mit kolloidem Golde zu wertvollen Resultaten hätte führen können.

Wir glauben deshalb, daß die in der vorliegenden Monographie niedergelegten Erfahrungen einer stattlichen Schar von Forschern und die daraus entsprungenen Vorschriften weiteren Bearbeitern solcher Fragen von Nutzen sein können.

B. GESCHICHTE DES KOLLOIDEN GOLDES.

Kapitel 1.

Geschichte der Darstellungsmethoden des kolloiden Goldes

Mit Gold gefärbte Flüssigkeiten waren bereits den Alchimisten des ausgehenden Mittelalters bekannt. So gibt *Paracelsus*[1]) in einer in Straßburg um 1600 erschienenen Schrift Verfahren an, „aurum potabile, oleum auri, quinta essentia auri“[2]) herzustellen. Er hält diese Flüssigkeiten für heilsam bei „membris contractis“ und legt besonderen Wert auf Homogenität des Präparates, damit es vom Körper gut aufgenommen würde; denn „metalla non possunt digeri, nisi sint dissoluta“[3]).

Die Darstellung[2]) der oben genannten Präparate erfolgte durch Reduktion von Goldchlorid mittels alkoholischer Extrakte von Pflanzen; gelegentlich scheint auch Zucker oder Sirup hinzugesetzt worden zu sein. Durch Eindicken wurde die Konzentration oft bis zu öliger Zähigkeit des Präparates erhöht. Daß dies ohne Gefahr der Koagulation erfolgen konnte, kann man wohl auf den reichlichen Gehalt der alkoholischen Pflanzenextrakte an Schutzkolloiden zurückführen.

Auch die rote Farbe der so dargestellten Goldpräparate wurde beobachtet; ja sie wurde sogar für äußerst wünschenswert gehalten. Denn „quinta essentia auri ist, so dem goldt sein

---

[1]) Die folgenden Notizen aus den Schriften von *Paracelsus* und aus dem „thesaurus thesaurorum alchimistarum“ verdanken die Verfasser Herrn Geheimrat Prof. Dr. *Hugo Schulz* in Greifswald, der die große Freundlichkeit hatte, das auf „aurum potabile“ u dergl. Bezügliche herauszuziehen. Auch an dieser Stelle sei ihm für seine wertvolle Hilfe bestens gedankt

[2]) *Paracelsus*, „De membris contractis“ tractatus II pag. 511 seq.

[3]) *Paracelsus*, „Scholia in libros de Tartaro“ pag. 175 (aurum potabile).

Rötti (Röte) ausgezogen wird . . ., denn sein Krafft ist allein in der Farben".

Neben roten wurden auch grün erscheinende Präparate erhalten und sehr geschätzt[4]). Weitere Angaben über die Darstellung solcher Präparate finden sich in der „Basilica chimica". Einige andere Quellen geben *Vanino*[5]) und *The Svedberg*[4]) an. Die Verfahren zur Darstellung entsprechen im großen ganzen den bei *Paracelsus* geschilderten.

Es lohnt sich nicht, auf Einzelheiten hier einzugehen. Die zerstreuten Abhandlungen des 18. und 19. Jahrhunderts beziehen sich entweder auf den *Cassius*schen Purpur, auf das Goldrubinglas oder auf Beschreibung von Färbungen, welche bei Berührung von Goldsalzen mit der Haut oder tierischen und pflanzlichen Fasern entstehen, auf Entdeckungen, die immer wieder gemacht wurden und dann in Vergessenheit gerieten. Fast jeder Chemiker, Pharmazeut oder Arzt, der viel mit Goldsalzen gearbeitet hat, mußte die Beobachtung machen, daß diese die Haut oft purpurrot färben; öfter wurden auch die, bei zufälliger Berührung geeigneter Reduktionsmittel mit sehr verdünnter Goldchloridlösung entstehenden, roten bis blauvioletten Färbungen von vorübergehender Beständigkeit beobachtet und beschrieben. Solche Beobachtungen als Entdeckungen des kolloiden Goldes hinzustellen, scheint uns etwas zu weit zu gehen.

Viel größere Bedeutung besitzen die systematischen Versuche, die mit Gold erzielte rote Farbe in Glas und anderen Medien technisch auszunutzen.

Hier ist in erster Linie das Goldrubinglas zu nennen. Dies ist schon von *Libavius* und *Neri* erwähnt. Erst *Kunkel* jedoch beschreibt 1679 die Herstellung und Eigenschaften des roten Goldrubinglases genauer. Seither sind viele Versuche gemacht worden zur Gewinnung technisch brauchbaren Rubinglases, die zum Zweck hatten, die Farben zu verschönern und die Handelsware zu verbilligen, diese Bemühungen führten zur allgemeinen Einführung des Rubinüberfangglases, die das alte *Kunkel*sche

---

[4]) Vergl. *The Svedberg*, Herstellung kolloider Lösungen, Dresden 1909, S. 14.

[5]) *Vanino*, Zur Geschichte des kolloiden Goldes, Journ. f. prakt. Chem. 181, 575 (1908).

Glas so weit verdrängten, daß die Herstellung massiven Goldrubinglases erst Ende des 19. Jahrhunderts neu aufgefunden werden mußte.

Physiker, Chemiker und Technologen haben sich öfter mit der Frage nach der Natur des färbenden Bestandteils dieses Glases befaßt, die Meinungen darüber blieben aber bis gegen 1903 geteilt.

Der *Cassius*sche Purpur wurde 1663 von *Andreas Cassius* in Leyden durch Reduktion von Goldsalzen mittels Zinnverbindungen hergestellt. Die Darstellung von derartigen Goldpurpurpräparaten, die für die Glas- und Porzellanfärbung bald große Bedeutung gewann, bildete seitdem den Inhalt zahlreicher Abhandlungen.

Viele Forscher haben sich später mit der Verbesserung der Darstellung und der Ergründung der Natur dieser in ihren Eigenschaften so wechselvollen Präparate befaßt. Nur einige Namen[6]) seien hier genannt: *Richter, Gay-Lussac, Proust, Golfier-Besseyre, Berzelius,* denen sich Neuere anschließen wie *Debray, Musculus, E. A. Schneider.* Auch bezüglich der Natur des roten Bestandteils dieser Praparate waren die Ansichten der Forscher geteilt, bis durch Synthese des Purpurs aus kolloidem Gold und Zinnsäure die Zweifel behoben werden konnten.

Von gelegentlichen Beobachtungen mittels Gold rot gefärbter Flüssigkeiten, über deren Natur man sich aber nicht im klaren war, seien noch erwähnt

Die Feststellung von *Oberkampf*[7]), der beim Durchleiten von Wasserstoff durch verdünnte Goldsalzlosungen Flüssigkeiten erhielt von schöner purpurroter Farbe, ähnlich der des Weines; die rotvioletten und blauen Goldpräparate, die der Hofapotheker *Kruger*[8]) in Rostock (1821) durch Reduktion von Goldsalzen mit Eiweißkörpern und Klebstoffen erhielt; die blauen Flüssig-

[6]) Literaturnachweise findet man z B. in *Gmelin-Krauts* Handb. d. Chemie, ferner bei *Zsigmondy,* Die chemische Natur des *Cassius*schen Goldpurpurs, *Liebigs* Annalen der Chemie Bd. 301 S. 381 u. 382.

[7]) *Oberkampf*, Annales de Chimie 80, 140 (1811).

[8]) *Krüger,* Schweigg Journ f. Chem. u. Phys 33, 210 (1821).

keiten, welche *Pfaff*[9]) durch Behandlung von verdünnter Goldchloridlösung mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser erhalten hat.

Solche Erfahrungen blieben aber durchweg Einzelergebnisse und bildeten nicht die Grundlage für weitere Untersuchungen an diesen doch an sich auffälligen Systemen. Das gleiche Schicksal erlitt eine ganz ausgezeichnete umfangreiche Untersuchung von *M. Faraday*[10]), die er 1856 der Royal Society als „Baker-Vorlesung" unter dem Titel „On the experimental relations of gold (and other metals) to light" vortrug und welche nicht die gebührende Beachtung fand, obwohl sie eine Fülle exakter und äußerst wertvoller Beobachtungen und Aufschlüsse birgt.

Diese Untersuchung blieb über 40 Jahre ohne Einfluß auf die Entwicklung der Kolloidchemie, bis im Jahre 1898 die Aufmerksamkeit erneut auf sie gelenkt wurde.

Faraday[10]) wandte verschiedene Reduktionsmittel an zur Darstellung von feinen Goldzerteilungen. Mit Ferrosulfat, Zinnchlorür, Schwefelkohlenstoff, Äthyläther, Weinsäure, Zucker erhielt er blaue bis purpurrote Hydrosole.

Die besten Erfolge hatte er bei Verwendung von Phosphor. Massive Stückchen von reinem Phosphor ergaben bei Verwendung sehr verdünnter Lösungen von Goldchlorid rot gefärbte Hydrosole. Einfacher und schneller ging die Reduktion vor sich, wenn der Phosphor in Schwefelkohlenstoff oder Äther gelöst wurde.

Die Notwendigkeit, besonders reine Gefäße zur Herstellung haltbarer Lösungen zu benutzen, war *Faraday* wohl bekannt. Er schreibt darüber[11]): „All the vessels used in these operations must be very clean; though of glass they should not be supposed in proper condition after wiping, but should be soaked in water, and after that riused with distilled water. Glass supposed to be clean and even a new bottle, is quite able to change the character of a given gold fluid."

---

[9]) *Pfaff*, Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. **36**, 68 (1822).
[10]) *Faraday*, Phil. Trans Royal Soc. **147**, 145 (1857).
[11]) *Faraday*, Phil. Trans. Royal Soc. **147**, 160 (1857).

Auch der Einfluß der Elektrolyte auf die Darstellung und Haltbarkeit der Goldlösungen war ihm bekannt. Aber, wenn es ihm auch möglich war, diese Einflüsse durch Verwendung reinsten Wassers und bester Reagenzien zu vermeiden: die Gefäßwände konnte er nicht hinreichend für seine Zwecke beeinflussen. Chemisch widerstandsfähige Gläser standen ihm noch nicht zur Verfügung. Daher hielten sich nach seiner Mitteilung auch die besten roten Lösungen, die er herstellte, nur einige Monate.

Demgegenüber teilt *Wo. Ostwald*[12]) mit, daß er in London unter den Goldpräparaten aus dem Nachlasse *Faradays* ein violett-rosa gefärbtes Goldsol fand, das „trotz der anscheinend sehr unvollkommenen Beschaffenheit des Glases der zur Aufbewahrung dienenden Flaschen" noch „makroskopisch völlig klar" erschien und „keinen merklichen Niederschlag" enthielt. Es war also seit mehr als 50 Jahren stabil geblieben.

Es wurde aber bereits mitgeteilt (vgl. S. 7), daß *Faraday* zur Herstellung seiner Goldhydrosole auch organische Körper als Reduktionsmittel verwandte. Daher ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß das so ungewöhnlich haltbare Präparat aus *Faradays* Nachlaß ein Schutzkolloid von seiner Herstellung her enthielt, das für seine Stabilität trotz des schlechten Glases des Aufbewahrungsgefäßes verantwortlich sein könnte, oder daß noch unbekannte Einflüsse diese bedingt haben können.

Die genannte Arbeit von *Faraday* macht in ihrer Fragestellung, im Experiment und in den Schlußfolgerungen einen eigenartig modernen Eindruck. Sie ist ein Beweis dafür, daß das Denken und die Anschauungsweise großer naturwissenschaftlicher Forscher, die sich auf das Experiment stützen, nie veraltet erscheinen. Die Geschichte der Chemie bietet viele Beispiele dafür.

Faradays Untersuchungen über das kolloide Gold gerieten jedoch für den Rest des 19. Jahrh. in völlige Vergessenheit. Als

---

12) *Wo. Ostwald*, Licht und Farbe in Kolloiden, Dresden u. Leipzig 1924, S. 97.

Zsigmondy im Ausgang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts seine Untersuchungen über das kolloide Gold begann, waren ihm die Ergebnisse von *Faraday* nicht bekannt. Er hatte von vornherein die bewußte Absicht, reine kolloide Goldlösungen mit reproduzierbaren, charakteristischen Eigenschaften herzustellen und mußte die Bedingungen zur Gewinnung derselben neu ausarbeiten. Als wesentlich für die Gewinnung reiner, d. h. von Schutzkolloid oder von solchen Stoffen, die die Kolloidreaktionen des Goldes beeinträchtigen, freier Hydrosole, wurde erkannt: Reinheit der Reagenzien und des destillierten Wassers, weitgehende Verdünnung des Reduktionsgemisches, Anwendung eines nur sehr geringen Überschusses der zur Reduktion eben ausreichenden Menge des Reduktionsmittels und resistente Glasgefäße (Jenaer Glas). Als vorteilhaft erwies sich der Zusatz geringer Alkalimengen zum Reduktionsgemisch. Neben anderen Substanzen wurde zur Darstellung kolloider Goldlösungen als besonders wichtiges Reduktionsmittel Formaldehyd in schwach alkalischer Lösung verwendet. Das so erhaltene „Formolgold" wurde genau definiert und seine Entstehungsbedingungen und Beeinflußbarkeit untersucht. Das Ergebnis war schließlich eine Methode, die definierte, haltbare hochrote Goldhydrosole liefert. Am Formolgold wurden eine Menge neuer Untersuchungen ausgeführt, z. B. über Elektrolytempfindlichkeit, Einfluß von Schutzkolloiden, Ultramikroskopie u. a. Besonders bei der Darstellung des Formolgoldes wurden auch die Einflüsse des Materials und Zustandes der angewandten Gefäße, der Reinheit der angewandten Reagenzien, Vorbereitung des Wasser und dergleichen auf die Güte des erhaltenen Produktes untersucht. Diese Einflüsse erwiesen sich als von fundamentaler Wichtigkeit für das Gelingen der Herstellung reiner Goldhydrosole.

Hierauf wurde im Anschluß an *Faraday* als Reduktionsmittel für das Goldchlorid auch in Äther gelöster Phosphor verwendet. Es ergaben sich bei Innehaltung bestimmter, definierbarer Vorsichtsmaßregeln dabei stets rote, sehr feinteilige Goldhydrosole. Die am Formolgold gewonnenen Erfahrungen wurden bei der Ausarbeitung dieser Methode von vornherein verwendet. Weiterhin arbeitete *Zsigmondy* das Keimverfahren aus, das

gestattete, unter Verwendung einer bekannten Quantität sehr feinteiligen Goldhydrosols andere Hydrosole von gewünschter und reproduzierbarer Teilchengröße herzustellen. Die hinzugesetzten sehr feinen Goldteilchen der „Keimlosung" wirken dabei als Kristallisationszentren, an denen sich unter bestimmten leicht realisierbaren Bedingungen das durch die Reduktion entstandene metallische Gold praktisch ausschließlich abscheidet.

Später wurden vom gleichen Autor und seinen Schülern noch eine Reihe weiterer Verfahren ausgebildet zur Herstellung von Goldhydrosolen bestimmter Eigenart, z. B. unter Verwendung von Hydrazinsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat als Reduktionsmittel.

Seit der Darstellung des Formolgoldes wurden von verschiedenen Forschern eine Reihe anderer Herstellungsverfahren für Goldhydrosole mit den verschiedensten Eigenschaften angegeben. Über diese Verfahren wird in einem späteren Abschnitt der vorliegenden Monographie berichtet.

Neben den Methoden, kolloides Gold durch Reduktion von Goldverbindungen zu erhalten, hat die Zerstäubung massiven Goldes, vorwiegend auf elektrischem Wege, Bedeutung erlangt.

Durch „Verbrennen" eines Golddrahtes mittels des Funkens einer starken galvanischen Batterie erhielt *Guyton de Morveau*[13]) auf benachbarten Gegenständen einen roten Beschlag. Zu dem gleichen Ergebnis kam *Faraday*[14]), der aus dem Verhalten und den Entstehungsbedingungen dieser Beschläge wichtige Schlüsse zog (s. S. 14). *Furth*[15]) erzeugte in einem geschlossenen Tiegel zwischen zwei Golddrähten einen Lichtbogen. Der an den Tiegelwänden abgeschiedene Beschlag war in Wasser aufnehmbar zu einem, allerdings wenig beständigen, Goldhydrosol.

Zu größerer Bedeutung gelangte eine Methode, Hydrosole von Metallen durch elektrische Zerstäubung ihrer Drähte innerhalb von Flüssigkeiten zu erhalten, die *Bredig*[16]) angab. An-

---

[13]) *Guyton de Morveau*, Ann Chim. **69**, 261.

[14]) *Faraday*, Phil. Trans. Royal Soc **147** S 152 (1857).

[15]) *Fürth*, Koll. Zeitschr **34**, 224—227 (1924).

[16]) *Bredig*, Zeitschr. f. angew Chem. **1898**, 951—954 (1898)

laßlich einiger Versuche über die Wasserzersetzung des elektrischen Lichtbogens fand er, daß nach Stromschluß und Bildung des Lichtbogens recht beständige Hydrosole entstehen. Die so entstandenen Goldhydrosole waren den nach *Zsigmondy* dargestellten äußerlich, abgesehen von der dunkleren Farbe, im allgemeinen ähnlich, ihre Beständigkeit und Feinheit, desgleichen die Gleichteiligkeit waren geringer. *The Svedberg*[17]) gestaltete diese Methode wesentlich vollkommener, indem er an Stelle des von *Bredig* benutzten Gleichstromes hochfrequente Wechselströme (elektrische Schwingungen) anwandte.

Um die Herstellung geschützter kolloider Metalle haben sich insbesondere *Paal* und *Gutbier* Verdienste erworben. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß kolloide Goldzerteilungen auch in festen Dispersionsmitteln zu erhalten sind. Von derartigen Präparaten haben die Goldrubingläser als wertvolles Material gedient für Untersuchungen über die Entstehung kolloider Goldteilchen und für die Entwicklung der Ultramikroskopie[18]). An Boraxgläsern, die kolloid zerteiltes Gold enthielten, wurde von *Wintgen* und *Ehringhaus* die Koagulationstheorie *v. Smoluchowskis* bestätigt[19]).

Auf das kolloide Gold in festen Dispersionsmitteln soll in der vorliegenden Schrift nicht naher eingegangen werden, da es in einer besonderen Monographie von *R. Lorenz* im Zusammenhang mit den Pyrosolen behandelt werden soll[20]).

Kapitel 2.

Geschichte der Erkenntnis des kolloiden Goldes.

Während, wie oben geschildert, die Darstellung mit Gold lebhaft gefärbter Produkte schon seit sehr langer Zeit be-

[17]) *The Svedberg*, Herstellung kolloider Lösungen, Dresden und Leipzig 1922, S. 488 f.

[18]) Vergl. *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Anastatischer Neudruck, Jena 1919, Kap XVI.

[19]) *Wintgen* u. *Ehringhaus*, Zeitschr. f. physik. Chem. **104**, 301 (1923).

[20]) *R. Lorenz*, vgl. eine besondere Monographie über Pyrosole als Teil der Sammlung. „Kolloidforschung in Einzeldarstellungen". Akadem. Verlagsges Leipzig.

kannt war, gelang es erst in jüngerer, zum Teil erst in neuester Zeit, Aufschluß zu gewinnen über das Wesen der Färbung, die Ursachen der anscheinenden Homogenität, der geringen oder gar mangelnden Absetzbarkeit von Goldhydrosolen u. a. Erscheinungen an diesen Systemen. Welche Vorstellungen die Alchemisten und die Jatrochemiker von dem Zustand des Goldes in den von ihnen hergestellten roten Körpern hatten, entzieht sich im allgemeinen unserer Kenntnis.

Eine Bemerkung bei *Paracelsus* scheint darauf hinzudeuten, daß man die rote Farbe einem löslichen Extrakt aus dem Golde zuschrieb („quinta essentia auri ist, so dem Goldt sein Rötti ausgezogen wird . . .“ vgl. S. 4).

Macquer vertritt in seinem Dictionnaire de Chymie S. 1778 die Auffassung, daß alle diese Goldtinkturen nichts anderes als feingeteiltes Gold seien. Einen Beweis für diese Auffassung versucht er indes nicht.

Berzelius[1]), *Gmelin*[2]) u. a. Forscher sahen den Ursprung der roten Farbe gewisser Goldpräparate in einem „purpurnen Goldoxyd“, dem sie die Formel Au_2O_2 oder Au_2O gaben[3]).

Die folgenden Angaben entnehmen wir der weiter unten zitierten Abhandlung von *Krüß*[3]), der diesen Gegenstand eingehend behandelt hat.

Nach einer Notiz von *Kreuzburg*[3]) wurde bis dahin allgemein angenommen, daß die auf der Haut durch Goldlösung hervorgebrachte Purpurfarbe von reduziertem, fein zerteiltem Golde herrühre. *Kreuzburg* bestreitet dies jedoch auf Grund einiger Beobachtungen, die er an mittels Goldlösung purpurrot gefärbtem Seidengarn gemacht hat. Er fand nämlich, daß die rote Farbe, die zwar beim Behandeln mit einer Reihe von Reduktionsmitteln unverändert blieb, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoff und direktem Sonnenlicht in einen matten Goldglanz überging. *Kreuzburg* sah in dieser Umwandlung eine Reduktion eines purpurnen Goldoxydes in Gold. Allerdings

---

[1]) *Berzelius*, Lehrb. d. Chemie, 2. Aufl., deutsch v. *Blöde* u. *Palmstedt*, II. Bd. S. 299 (Zitat Z. Erk. d. Kolloide, Jena 1919, S. 55).

[2]) *Gmelin*, Journ. f. prakt. Chemie 10, 380 (1837).

[3]) Vergl. *Krüß*, Lieb. Ann. 237, 281 ff. (1887).

berichtet er selbst, daß dieser Goldglanz nicht bestandig war, sondern nach einiger Zeit wieder in den ursprünglichen Farbton überging. Vermutlich ist der tatsächliche Grund für diese wenig beständige Farbänderung in einer vorübergehenden reversiblen Änderung des Seidenstranges zu suchen, durch die etwa die Packungsdichte der Goldteilchen variiert wurde. (Vgl. dazu S. 129, Goldgelatinepräparat.)

Guyton de Morveau[3]) erzeugte durch Zerstäubung eines Golddrahtes im Funken einer starken elektrischen Batterie einen roten Beschlag auf benachbarten Gegenständen. Den Ursprung der roten Farbe sieht er in „purpurnem Goldoxyd".

J. A. Buchner[3]) glühte fein verteiltes Blattgold zusammen mit Hydraten und Nitraten der Alkalien und alkalischen Erden. Die Masse färbte sich unter Verschwinden des Blattgoldes rot. Die Färbung wird auf die Entstehung von „purpurnem Goldoxyd" zurückgeführt.

Proust[3]) und *Desmarest*[3]) reduzieren Lösungen von Goldchlorid, wobei sie rotgefärbte Präparate erhalten. *Proust* sieht die Ursache der roten Farbe in fein verteiltem Golde, *Desmarest* in einem „purpurnen Goldoxyd".

Buisson[3]) (vgl. auch Kap. 36), der sich eingehend mit der Herstellung und den Eigenschaften des *Cassius*schen Goldpurpurs beschäftigt, spricht mit Bestimmtheit aus, daß „das Gold in diesem Niederschlage in metallischem Zustande sei". Das Auftreten verschiedener Farben führt er auf verschiedenartige Verteilung des Goldes zurück (vgl. Kap. 36). Diese Arbeit von *Buisson* enthält viele Beobachtungen am *Cassiusschen Purpur*, die ihn zu einer der heutigen nahezu gleichen Auffassung über die Natur dieses Körpers führt. In ähnlicher Weise äußerten sich *Richter* u. a.

Die Auffassungen über den Ursprung der roten Farbe bei Goldpräparaten gingen also weit auseinander. *Krüß*[3]) versuchte es daher, unter gleichzeitiger Auseinandersetzung mit einer Reihe der genannten früheren Untersuchungen über die Existenz des bislang hypothetischen purpurnen Goldoxydes etwas Bestimmtes zu erfahren.

Er stellte fest, daß die genannten roten Präparate, gleichgültig, wie sie hergestellt waren, unter der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure keinerlei Veränderungen erlitten. (Vgl. dazu S. 159.) Beim Erhitzen konnte eine Abgabe von Sauerstoff nicht festgestellt werden. (Vgl dazu S. 159.) *Krüß* schließt daraus, daß die von ihm dargestellten und untersuchten roten Goldpräparate durch reines Gold gefärbt seien, das in seiner feinsten Zerteilung diese rote Farbe besitze.

Lange vor *Krüß* untersuchte *Faraday*[4]) von ihm dargestellte kolloide Goldpräparate aller Art sehr eingehend. Diese Untersuchung unterscheidet sich in ihrer Gründlichkeit und Vollständigkeit weit von den vorhergehenden und ebenso von vielen späteren Arbeiten über diesen Gegenstand. Da sie lange Jahre in vollständiger Vergessenheit ruhte und auch bis zum heutigen Tage wohl nur wenigen bekannt ist, lohnt es sich, die sehr zahlreichen und wertvollen Versuche und die auf Schritt und Tritt experimentell gestützten Schlüsse und Erkenntnisse daraus etwas eingehender zu behandeln.

Als *Faraday* einen Golddraht durch Funken aus einer starken Leydener oder Voltaschen Batterie zerstäubte, fand er auf den benachbarten Gegenständen einen meist roten, seltener nach violett oder blau neigenden Niederschlag. Mit dem Mikroskop konnte er darin Einzelheiten trotz der besten ihm zur Verfügung stehenden Optik nicht entdecken. Der Gedanke, daß die Farbe des Niederschlages durch den elektrischen Funken eben entstandenen Oxyden des Goldes zugeschrieben werden müsse, lag zunächst nahe. Es stellte sich aber heraus, daß die Niederschläge in genau der gleichen Weise in beliebiger Atmosphäre, sei es in Luft, in Sauerstoff oder in Wasserstoff (also auch in reduzierender Atmosphäre), erzeugt werden konnten. Gegen starke Säuren, vor allem gegen konzentrierte Salzsäure, die aus Goldoxyden immer einen Teil des Goldes unter Salzbildung herauslöst (vgl. S. 159), verhielt sich der Niederschlag vollkommen passiv. Nur Chlor und Königswasser vermochten den Niederschlag aufzulösen.

---

[4]) *Faraday*, Phil. Trans. Royal Soc **147**, 145 (1857)

Faraday schließt aus dem gesamten Verhalten der Niederschläge, daß die Teilchen „aus metallischem Golde im Zustande feinster Zerteilung bestehen“.

Die auftretende Verschiedenfarbigkeit der Niederschläge erklärt er damit, daß „allein der Zerteilungszustand . . . die bestimmende Ursache für viele dieser Farben zu sein“ scheint.

Auch seine flüssigen Goldpräparate (vgl. S. 7) untersucht er eingehend. Schon der Goldglanz der im Lichtkegel leuchtenden Teilchen führt ihn zu der Meinung, daß sie aus metallischem Golde bestehen[5]). Diese Auffassung wird zur Gewißheit, als er den färbenden Bestandteil dieser Lösungen untersucht. Er schließt aus den chemischen Eigenschaften der Sedimente seiner Goldhydrosole und aus ihrem Verhalten beim Erhitzen, daß die Teilchen aus metallischem Golde bestehen müssen.

Da die Farbe der Goldhydrosole und alle Farbwandlungen, die diese bei längerem Stehen und beim Kochen erleiden, den chemischen Befund nicht ändern, kommt er zu dem Schluß, daß die Farbänderungen auf verschieden feine Verteilung des Goldes zurückzuführen sind Die blauen Flüssigkeiten enthalten jedoch nicht immer die größten Goldteilchen.

Den Zerteilungsgrad beurteilt er an der Sedimentationsfähigkeit, der Trübung im auffallenden Licht und vor allem an der Intensität des Lichtkegels. Er erkennt auf diese Weise, daß seine gefärbten Goldlösungen das Gold in verschieden feiner Zerteilung enthalten. Denn gewisse Lösungen sind bei gewöhnlichem diffusen Tageslicht in der Aufsicht bräunlich getrübt. Andere erscheinen dabei klar, aber das durch eine Linse gesammelte, durch die Flüssigkeit gehende Sonnenlicht läßt den Gang der Strahlen erkennen; jedoch nicht bei allen Lösungen mit gleicher Stärke und in gleicher Farbe.

Alle mit ätherischem Phosphor hergestellten Hydrosole hatten die Eigenschaft, ihr Gold abzusetzen, manche schneller,

---

[5]) Auf Grund der optischen Heterogenität der Goldhydrosole kommt *Faraday* zu dem Schluß, daß auch in den äußerlich vollkommen klar erscheinenden Lösungen das Gold „nicht gelöst“, sondern „zerteilt“ (diffused) sei. Als Kennzeichen für eine Lösung sah man damals vollkommene Homogenität an.

andere langsamer. Kochen der Lösung beschleunigt sehr die Sedimentation. Durch gründliche Untersuchung der Sedimente (und der sinkenden Partikeln mit Sonnenlicht) hat *Faraday* ein so klares Bild seiner Systeme gewonnen, daß wir auf Grund seiner Beschreibung eine ziemlich genaue Vorstellung ihrer Beschaffenheit erhalten haben. (Vgl. insbesondere die Ausführungen S. 160—163 der *Faraday*schen Abhandlung.)

Diese Hydrosole, zuweilen ursprünglich sehr feinteilig, veränderten sich allmählich unter Teilchenaggregation und Sedimentation der Aggregate derart, daß die großen schneller, die feineren langsamer sedimentierten. Die schneller absetzenden Teilchen bedingten in der Durchsicht blaue bis violette Farbtöne, die im auffallenden Licht braun mit rötlicher oder gelblicher Nuance erschienen. Die überstehende noch rote Flüssigkeit zeigte zuweilen einen sehr schwachen grünlichen Lichtkegel (when illuminated by the sun rays and a lens, appeared to give a fine green reflexion, but whether this is a true colour as compared to white light, or only the effect of contrast with the bright ruby in the other parts of the fluid, I am not prepared to say [S. 163 oben]). Daraus geht hervor, daß die grünen, in der Durchsicht rotfärbenden Teilchen ursprünglich sehr fein waren.

Im allgemeinen sind also die durch Aggregation entstandenen (braun reflektierenden) blaufärbenden Teilchen gröber als die rotfärbenden. Daß die blaufärbenden Teilchen aber nicht immer größer sind als die roten, geht daraus hervor, daß blaue oder violette Goldhydrosole zuweilen ebenso lange haltbar sind wie die roten. *Faraday* vermutet, daß eine Änderung im physikalischen Zustand der Teilchen oder ihrer Beziehungen zum umgebenden Medium die Ursache dieser Farbenverschiedenheit ist, und keine chemische Änderung des Goldes.

„But that the blue particles are always merely larger particles does not seem admissible for a moment; inasmuch as violet or blue fluids may be obtained in which the particles will remain in suspension as long as in the ruby fluids" (S. 165 unten).

Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß schon *Faraday* beobachtet hat, daß die blauen Goldteilchen nicht immer größer sind als die rotfärbenden, eine Tatsache, die seither sehr oft wieder beobachtet wurde. Trotzdem wird immer noch häufig behauptet, die blaufärbenden Teilchen seien stets größer als die rotfärbenden. (Vgl. Kap. 24.)

Beim Hinzufügen von Elektrolyten aller Art beobachtete Faraday zunehmende Trübung, Verfärbung und Absetzen feiner Teilchen. Da aber die Koagulate aus den Lösungen, ganz unabhängig von der ursprünglichen Farbe und von der Art des zugesetzten nicht goldlösenden Elektrolyten, stets aus elementarem Golde bestehen, deutet er diesen Vorgang nicht chemisch, sondern physikalisch, als Aggregation. Die Verfärbung, die diesen Vorgang stets begleitet, deutet er auch nach diesen Erfahrungen zwanglos als Folge von Teilchenaggregation. Bei einer anderen Gruppe von Körpern, den Nichtelektrolyten, stellt er das Fehlen der koagulierenden Wirkung auf seine Goldlösungen ausdrücklich fest.

Bei Versuchen, die durch Salzzusatz oder nach dem Eintrocknen entstandenen Koagulate aus seinen Praparaten wieder in Wasser zu den ursprünglichen Lösungen zu zerteilen, erkennt *Faraday* die Irreversibilität der Koagulation des kolloiden Goldes. Wenn er jedoch den Lösungen Gelatine hinzusetzte, konnte er den Trockenrückstand beliebig lange aufheben und in Wasser wieder zu Lösungen zerteilen, die den ursprünglichen Präparaten glichen.

Schutzwirkung wurde nur beobachtet bezüglich der Gelatine („gelly") gegenüber Alkalien und einigen Säuren usw., wobei in wenigen Zeilen darauf hingewiesen wurde (S. 175, letzter Absatz), daß die rote Farbe der goldhaltigen Gelatine sich nicht ändert bei Zusatz von Schwefelwasserstoff, Gallussäure, Pyrogallussäure, verdünnten Ätzalkalien, Alkalikarbonaten, Kalkwasser und verdünnten Säuren. Eine Entdeckung der allgemeinen Wirkung von Schutzkolloiden kann darin nicht gesehen werden, umso weniger, als die Gelatinelösung durch Schmelzen einer goldhaltigen Gallerte erhalten worden war, was mit der erst 1901 entdeckten enorm schützenden Wirkung sehr

geringer Mengen einer ganzen Klasse von Kolloiden nichts zu tun hat.

Auch den Einfluß des Teilchenabstandes auf die Farbe (vgl. Kap. 24) erkennt *Faraday* bei der Untersuchung seiner Goldgelatinepräparate. Er sieht, daß diese beim Eintrocknen blau, beim Anfeuchten wieder rot werden.

Die Ursache der Beständigkeit dieser Präparate beim Einengen und die Reversibilität erklärt *Faraday* aus Wasserhüllen, die die Goldpartikeln umgeben und einen vollständigen Zusammentritt nicht zulassen. Im übrigen bemerkt er, daß bei seinen nicht mit Gelatine versetzten Präparaten die Beständigkeit vorwiegend durch die geringe Konzentration an Teilchen bedingt wird.

Über weitere Einzelbeobachtungen wird in dieser Abhandlung noch in den speziellen Abschnitten berichtet werden Es sei hier nur erwähnt, daß er auch eine Fülle wichtiger optischer Beobachtungen an seinen Goldhydrosolen machte, als er sie hinsichtlich ihres Verhaltens gegen polarisiertes Licht untersuchte.

Wenn wir vom gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse die Goldhydrosole *Faradays* betrachten, so läßt sich darüber folgendes aussagen: *Faraday* reduzierte Goldchlorid mit Phosphor, wobei nicht nur Chlorwasserstoff, sondern auch Säuren des Phosphors als Nebenprodukte gebildet wurden. Die so erhaltenen Hydrosole gehörten also zu der Klasse der sauren kolloiden Goldlösungen, deren enorme Empfindlichkeit gegen allerlei Verunreinigungen heute genügend bekannt ist (vgl. Kap. 34), es ist daher kein Wunder, daß diese Hydrosole einer fortwährenden Wandlung unterworfen waren, sich allmählich trübten und immer wieder neue Sedimente bildeten, man mochte sie noch so oft davon befreien [6]).

Die sehr verschiedene Beständigkeit der Hydrosole läßt auf den Einfluß von wechselnden Verunreinigungen schließen, die trotz aller Sorgfalt nicht ferngehalten werden konnten und vermutlich zum Teil schon im destillierten Wasser enthalten waren.

---

[6]) Gelegentlich bekam er allerdings bei sehr großer Reinheit des Wassers beständige Hydrosole.

Wenn nach dem Angeführten die Goldsole *Faradays* auch nicht als typische Beispiele der beständigen Goldlösungen gelten können, so ist andererseits die Meisterschaft, mit der *Faraday* seine Präparate charakterisiert hat, auf das höchste zu bewundern. Er hat nicht nur die metallische Natur des färbenden Bestandteils seiner Sole richtig erkannt, sondern er zeigte darüber hinaus, daß Gold in den verschiedensten Zerteilungsgraden existiert; ferner untersuchte er die Beziehungen zwischen Farbe und diffuser Zerstreuung, erkannte die Elektrolytkoagulation als Aggregation der Teilchen u. a. m.[7]).

Wenn man die Fülle der Beobachtungen und die Menge der Aufschlüsse, die in dieser Arbeit von *Faraday* enthalten sind, betrachtet, erscheint es unverständlich, daß sie über 40 Jahre vollkommen vergessen war. Diese Untersuchung, die die Erforschung des kolloiden Goldes bis nahezu an die Grenzen der mit den Mitteln jener Zeit überhaupt erreichbaren Erkenntnis förderte, hätte bei einer anderen Einstellung der damaligen Forschungs- und Denkrichtung in der Chemie Schule machen müssen, aber sie war ihrer Zeit allzusehr voraus.

Als *Zsigmondy* 1898 seinen ersten Vortrag über das kolloide Gold hielt, waren ihm die Ergebnisse von *Faraday* unbekannt. Erst bei einer späteren gründlichen Literaturdurchsicht stieß er auf dessen obengenannte Arbeit, die auch den Forschern, die in der Zwischenzeit über Goldrubinglas und Cassiuspurpur arbeiteten, anscheinend unbekannt geblieben war. Die Ergebnisse *Faradays* wurden in der Folgezeit aufs neue gefunden und betätigt. Dazu kam eine große Anzahl weiterer Entdeckungen.

Die metallische Natur des kolloiden Goldes wurde durch erneute, eingehende Analysen von *Zsigmondy*[7a]), *Blake*[8]), *Kautzky* und *Pauli*[9]) und *Thiessen*[10]) festgestellt.

---

7) Die Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes (Tyndalleffekt) hat er jedoch anscheinend nicht beobachtet

7a) *Zsigmondy*, Lieb Ann. 301, 48 (1898).

8) *Blake*, Contrib. from the Kent Chem. Lab of Yale Univ. CXX, 4. Ser., 8 (1908).

9) *Kautzky* u. *Pauli*, Koll. Beih 17, 9—12 (1923).

10) *Thiessen*, Z. anorg. Chemie 134, 393 (1924).

Untersuchungen von *Ambronn* und *Zsigmondy*[11]), *Siedentopf*[12]), *Diesselhorst* und *Freundlich*[13]) über die Doppelbrechun von Goldhydrosolen führten im Verein mit anderen Erfahrunge zu Schlüssen über die Gestalt der Teilchen.

Die Untersuchungen von *Scherrer*[14]) nach der klassische Methode von *Debye* und *Scherrer* beweisen einwandfrei a Grund der Interferenzbilder von Rontgenstrahlenbündeln d kristalline Natur des in den Hydrosolen zerteilten Goldes.

Die Prinzipien der Koagulation von Metallhydrosolen durc Elektrolyte wurden im Anschluß an die Theorien *v. Smoluchowskis* am eingehendsten am kolloiden Golde studiert. Die Erscheinungen wurden der Gegenstand sehr vieler qualitativ und quantitativer Untersuchungen (siehe Kap. 26).

Gleichfalls am kolloiden Golde wurde von *Zsigmondy*[15]) d Schutzwirkung als charakteristische Eigenscha zahlreicher Kolloide entdeckt.

Frühere Beobachtungen der Wirkung von Schutzkolloide gegenüber anderen lyophilen Kolloiden waren vereinzelt un konnten zum Teil auch chemisch gedeutet werden. Quantitati Untersuchungen führten zur Bestimmung der Goldzahle (siehe Kap. 32), die für die Charakterisierung vieler Kolloi und für biologisch-medizinische Zwecke bald von Wichtigke wurden[16]).

Auch das elektrische Verhalten von Kolloiden erful durch Untersuchungen am kolloiden Golde eine wesentliche B leuchtung. Schon in der ersten Mitteilung über Formolgoldhydr sole (Au_F) wurde festgestellt[7a]), daß die Teilchen im elektrisch Felde zur Anode wandern, also negativ geladen sind. Die Feststellung wurde der Ausgangspunkt für die Erklärung

[11]) *Ambronn* u. *Zsigmondy*, Ber. d. Kgl. Sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig Math.-Phys. Kl., Naturw. Teil, S 13—15 (1899).

[12]) *Siedentopf*, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12, 6—47 (1910).

[13]) *Diesselhorst* u. *Freundlich*, Phys. Zeitschr 17, 117 1916).

[14]) *Scherrer*; vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 3. u. 4. Aufl., Anha S. 387—409.

[15]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 697 (1901)

[16]) Vergl. *Joël*, „Das kolloide Gold in Biologie und Medizin“, Leipzig 19

am kolloiden Golde beobachteter Erscheinungen, die auf die elektrische Ladung der Ultramikronen zurückgehen.

Von größtem Einfluß wurde ferner die Anwendung der Ultramikroskopie auf die Erkenntnis des kolloiden Goldes. Die Farbe der Goldteilchen, ihre *Brown*sche Bewegung, ihr Verhalten bei Zusatz von Elektrolyten und im elektrischen Felde wurde unmittelbar beobachtbar und führte zu neuen qualitativen und quantitativen Schlüssen.

Die geschichtliche Einordnung aller Einzelergebnisse und Erfahrungen, die seit dem Anfange des 20. Jahrhunderts gesammelt wurden, ist an dieser Stelle schon aus räumlichen Gründen unmöglich, es wird deshalb in den speziellen Kapiteln der vorliegenden Monographie noch gelegentlich da und dort auf die historische Entwicklung eines Gegenstandes zurückzukommen sein.

C. DARSTELLUNG VON GOLDHYDROSOLEN.

I. DISPERSIONSMETHODEN.

Kapitel 3.

Zerstäubung des Goldes.

Beim Hindurchleiten starker elektrischer Ströme durch Drähte von Gold werden diese teilweise zerstäubt. Umliegende Gegenstände beschlagen sich dabei mit einer Schicht sehr fein verteilten Goldstaubes. Diese Erscheinung ist schon von *Faraday*[1]) eingehend beschrieben (vgl. Kap. 1). Dieser zog aus dem Verhalten derartiger Niederschläge weitgehende Schlüsse über ihre Zusammensetzung und Eigenschaften (vgl. Kap. 2).

The Svedberg[2]) baute diese Methode weiter aus und untersuchte ihre theoretischen Voraussetzungen. Ein schmaler Streifen einer Goldfolie, den er innerhalb einer Flüssigkeit aufspannte und mit Gleichstrom sehr hoch belastete, schmolz unter heftiger Lichterscheinung durch und es entstand eine kolloide Goldlösung. Er erhielt so unter anderem Goldalkosole. Diese waren jedoch nur wenig beständig.

Fürth[3]) erzeugte zwischen Golddrähten in einem gut verschlossenen Porzellantiegel einen Gleichstrom-Lichtbogen. Das zerstäubte Metall schlägt sich an den kalten Tiegelwandungen nieder und kann durch Flüssigkeiten aufgenommen werden. Man erhält auf diese Weise Goldhydrosole, die allerdings ziemlich

---

1) *Faraday*, Philos. trans. **147**, 152 (1857).
2) *Svedberg*, Kolloidzeitschr. **24**, 1 (1919).
3) *Fürth*, Kolloidzeitschr. **34**, 224—227 (1924)

grobteilig und auch unbeständig sind. Beständiger waren Goldglycerosole, die nach dieser Methode hergestellt wurden.

Von größerer Bedeutung als die vorgenannten Dispersionsmethoden ist ein von *Bredig*[4]) zuerst angewandtes Verfahren, aus kompaktem Metall unmittelbar Goldhydrosole darzustellen.

Bredig erzeugte innerhalb von reinstem Leitfähigkeitswasser einen Lichtbogen zwischen zwei Golddrähten. Er verwandte einen Gleichstrom von 5—10 Ampères bei 30—110 Volt Spannung. Vom Lichtbogen ausgehend verteilte sich zerstaubtes Gold über die ganze Flüssigkeit. Ein Teil sedimentierte, ein anderer Teil blieb kolloid gelöst. Die so gewonnenen Hydrosole erwiesen sich als wenig gleichteilig und recht unbeständig; sie wurden viel beständiger und anscheinend weniger grobteilig, wenn dem Wasser, in dem die Zerstäubung stattfand, eine Spur Alkali beigefügt war Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die bei der Zerstäubung entstandenen Goldteilchen aus der alkalischen Lösung Hydroxylionen adsorbieren und dadurch ihre negative Ladung erhöhen. Dadurch würde eine nachträgliche Koagulation erschwert. Andererseits ist jedoch die Möglichkeit nicht völlig von der Hand zu weisen, daß das anwesende Alkali den Zerstäubungsvorgang selbst, der sich aus einer Reihe zum Teil verwickelter Einzelvorgänge zusammensetzt, beeinflußt.

Die von *Bredig* vorgeschlagene Methode ist später vielfach benutzt worden und hat zu manchen experimentellen Modifikationen geführt, durch die auch die Qualität der gewonnenen Hydrosole verbessert wurde[5]).

Von Bedeutung geworden sind besonders die Arbeiten von *The Svedberg*[6]) und seinen Schülern. *Svedberg* erzeugte zunächst den Lichtbogen nicht zwischen den massiven feststehenden Elektroden unmittelbar, sondern er verteilte das Gold in Form feiner, aus Folie hergestellter Blättchen zwischen fest-

---

[4]) *Bredig*, Zeitschr. f. angew Chemie **1898**, 950—954.

[5]) *Burton*, Phil. Mag. (6) **11**, 425 (1906).

[6]) *Svedberg*, Ber. **39**, 1705 (1906); Nova acta, Upsala (4) **2**, Nr. 1 (1907); Herstellung koll. Lösgg., Dresden, 428 ff., Meddel. Nobelinst. Stockholm **5**, Nr. 10 S. 8 (1919); *Börjeson* u. *Svedberg*, Koll. Zeitschr. **25**, 154 (1919) u. vergl. *Svedberg*, The formation of colloids, London 1921, S. 28 ff.

stehenden Elektroden aus schwer zerstäubbarem Metall. Damit erreichte er, daß der Lichtbogen sich auf sehr viele Stellen verteilt, an den einzelnen Stellen bald abreißt und an anderen Stellen neu entsteht. Dabei bleiben die einzelnen Bögen klein, und sie entstehen an den verschiedensten Stellen der Flüssigkeit. Lokale Überhitzungen und Überkonzentrationen werden dadurch erschwert. Die auf diese Weise gewonnenen Hydrosole werden feinerteilig und reiner als die nach dem ursprünglichen Verfahren nach *Bredig* hergestellten Präparate.

An Stelle des Gleichstromlichtbogens wurde von *Svedberg* dann ein mittels hochfrequenter elektrischer Schwingungen betriebener Lichtbogen verwendet. Benutzt wurden gedämpfte und ungedämpfte Schwingungen. Die zahlreichen, auch experimentell schönen Untersuchungen *Svedbergs* in dieser Richtung zeigten einen einfachen Weg, kolloide Goldlösungen in relativ reiner Form auch in organischen Lösungsmitteln herzustellen. Die so gewonnenen Präparate zeichnen sich zum Teil durch große Feinteiligkeit aus. So gewann z. B. *Borjeson*[7]) ein Goldalkosol mit Teilchen, deren Radius zu 2,8 $\mu\mu$ geschätzt wurde.

Zugleich wurden durch die genannten Untersuchungen *Svedbergs* und seiner Schüler auch die theoretischen Grundlagen der elektrischen Zerstäubung weitgehend geklärt[8]). Es wurde gezeigt, daß mehrere Vorgänge bei der elektrischen Zerstäubung maßgebend sind. Einmal wird das an den Fußpunkten des Bogens geschmolzene Metall durch mechanische elektrostatische Kräfte zum Teil in das umgebende Medium abgeschleudert Ein anderer Teil des Metalles wird im Lichtbogen verdampft und in der Flüssigkeit kondensiert. Die nach dem ersten Vorgang entstehenden Teilchen sind zumeist durchweg gröber als die durch Kondensation des Metalldampfes gebildeten Partikeln. Es wurde auch nachgewiesen, daß die Teilchen des Hydrosols im Anfang der Dispersion feiner sind als weiterhin. Dies läßt wohl auf eine Koagulation der anfangs gebildeten, in der Umgebung

---

[7]) Vergl *Svedberg,* The formation of colloids, London 1921, S. 87.

[8]) *Svedberg,* Herstellung kolloid. Lösungen, Dresden, 3. Aufl.; The formation of colloids, London 1921.

des Lichtbogens in relativ hoher Konzentration verweilenden Kolloidteilchen schließen. Für diese Auffassung sprechen auch noch weitere Gründe, auf die hier indes nicht einzugehen ist, da sie weniger das kolloide Gold als die elektrische Zerstäubungsmethode allgemein betreffen [9]).

---

[9]) Vergl. jedoch *Svedberg*, The formation of colloids, London 1921, S. 87—88.

II. KONDENSATIONSMETHODEN.

Kapitel 4.

Theoretische Grundlagen der Bildung von Goldhydrosolen durch Reduktion.

Schon vor mehr als zwei Dezennien wurde die Analogie der Vorgänge bei der Herstellung von Rubinglas[1]) und von kolloiden Goldlösungen[2]) mit Kristallisationsprozessen erkannt. Die Übertragung der beim Studium der letzteren gewonnenen Gesichtspunkte auf die erstgenannten Vorgänge war daher naheliegend und hat sich in der Folge als sehr fruchtbar erwiesen.

Es ist bekannt, daß Kristalle sich in übersättigten Lösungen nur bilden können, wenn Wachstumszentren (Keime) in der Lösung vorhanden sind, die spontan gebildet oder hinzugefügt worden sind[3]) Fehlen solche Wachstumszentren, so bleibt selbst die übersättigte Lösung unverändert haltbar; bringt man Kristallkeime hinein, so wird die Kristallisation ausgelöst, und die Kristalle wachsen so lange, bis die Übersättigung aufgehoben ist und sie mit der nunmehr gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehen[3]).

Ähnliches kann man bei der durch chemische Reaktion herbeigeführten Bildung schwerlöslicher Salze beobachten: Das in der analytischen Chemie übliche Rühren der Flüssigkeiten mit dem Glasstabe bezweckt, die meist vorhandene Übersättigung an schwerlöslichen, durch die Reaktion gebildeten Substanzen so gründlich wie möglich aufzuheben und die gebildeten Kristalle

---

1) *R. Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide S 128—135.

2) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. phys. Chemie 56, 65 (1906).

3) Näheres darüber s. z. B. in *Ostwalds* Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl., II 2, S. 704—784, s. auch S. 383.

des Niederschlags mit allen Teilen der Lösung in Berührung zu bringen, wodurch erst eine praktisch vollständige Abscheidung des Niederschlags herbeigeführt wird[4]).

Auch bei der Reduktion von Metallen aus ihren Salzlösungen können wir theoretisch zunächst die Entstehung einer, wenn auch äußerst verdünnten, so doch übersättigten Lösung des Metalls annehmen, das erst unter Mitwirkung von spontan gebildeten Metallkeimen sich kondensiert[5]). In dem Maße, in dem die Metallkeime sich bilden und heranwachsen, schreitet die Reduktion fort, bis praktisch alles Metall ausgeschieden ist.

Sowohl bei Gold- wie bei Silbersalzlösungen[6]) u. a. kann man durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen mit Reduktionsmittel versetzte Mischungen („Reduktionsgemische") gewinnen, aus denen sich nicht oder erst nach längerer Zeit die Metalle spontan abscheiden[7]). Hinzufügen ultramikroskopischer Goldteilchen bewirkt aber sofortigen Eintritt der Reduktion, die dann praktisch zu Ende läuft, indem die einzelnen Ultramikronen auf Kosten des kristalloid gelösten Metalls zu größeren Submikronen heranwachsen. Diese Erfahrungen sind seither immer wieder gemacht worden und bestätigen die Richtigkeit der Voraussetzungen.

Die Übertragung der Lehre der Kristallisation auf die Bildung von Metallhydrosolen hat aber auch eine Reihe praktischer Erfolge ermöglicht, die mit den üblichen Reduktionsmethoden nicht zu erzielen sind und nur auf Grund der oben genannten Anschauungen einfach erklärt werden können.

Einmal ermöglichen sie, sich von den Schwierigkeiten bei der Herstellung reiner Goldhydrosole nach der Formolmethode oder einigen anderen Methoden weitgehend unabhängig zu

---

[4]) Die Löslichkeit ist hier zwar gering, die Übersättigung kann aber groß sein.

[5]) Eine Diskussion hierher gehöriger Fragen unter Bezugnahme auf die bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure vielfach erörterte Erscheinung des verspäteten Auftretens von Trübungen durch Schwefel ist in d. Zeitschr. f. phys. Chemie **56**, 68 (1906) gegeben.

[6]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f phys. Chemie **56**, 65 (1906).

[7]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. phys. Chemie **56**, 78 (1906).

machen, dann aber gestatten sie unter Anwendung bestimmter Vorsichtsmaßregeln nicht nur mit Formol, sondern auch mit einer Reihe anderer Reduktionsmittel Goldhydrosole bestimmter Teilchengröße zielbewußt herzustellen.

Es ist gegenwärtig sichergestellt, daß die Teilchen kolloider Goldlösungen ultramikroskopische Kriställchen sind (vgl. Kap. 20) Schon bevor der bündige Beweis für diese Auffassung gegeben wurde, sprach eine Reihe von Gründen sehr für die kristalline Natur der Ultramikronen in Goldhydrosolen[8]).

Die Entstehungsbedingungen bei der Darstellung reiner kolloider Metallösungen sind in der Tat ganz ähnlich wie bei der Kristallisation und der Entglasung. Hier wie dort kommt es auf die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Wachstumszentren und auf die Geschwindigkeit an, mit der dieselben heranwachsen. *Tammann*[9]) hat die für die Kristallisation im Einstoffsystem geltenden Gesichtspunkte ausführlich dargelegt; dieselbe Betrachtungsweise hat sich mit Erfolg auf die Vorgänge bei der Rubinglasbildung[10]) und auch auf die Darstellung der Hydrosole übertragen lassen[11]).

Ohne auf die Komplikationen, welche bei den Vorgängen der Solbildung eintreten können, zu sehr einzugehen, möchten wir in Folgendem die Aufmerksamkeit auf die wesentlichen Gesichtspunkte lenken, die hier in Betracht kommen.

Zunächst sei nochmals hervorgehoben, daß ohne Anwesenheit von Wachstumszentren in wäßrigen Lösungen keine Reduktion eintritt. Keime müssen entweder spontan gebildet oder den Reduktionsgemischen hinzugefügt werden.

Bei Anwendung kräftiger Reduktionsmittel wird die spontane Keimbildung erzwungen; bei schwächeren bleibt die Bildung der Wachstumszentren zuweilen aus, und in solchen Fällen wird überhaupt kein Metall reduziert. Fügt man dann aber Keime

---

[8]) Vergl *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 137.

[9]) *Tammann*, Zeitschr f. phys. Chemie 25, 441 (1898); Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 532 (1904), Lehrbuch d Metallographie Kap. 9.

[10]) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide S. 131

[11]) ib S. 170 u. Zeitschr. f. phys Chemie 56, 65 (1906).

hinzu, so wird die Reaktion ausgelöst, und die Reduktion erfolgt um so rascher, je mehr Keime hinzugefügt werden Bilden sich bei der Reduktion von selbst Keime, so wird das Sol um so feinteiliger, je mehr Amikronen sich im Ganzen gebildet haben; denn dann verteilt sich das gesamte vorhandene Metall auf eine sehr große Anzahl von Teilchen.

Welche enormen Unterschiede in der Größenordnung der Teilchenzahlen bei verschiedenen Reduktionsmitteln vorkommen, ergibt sich aus folgendem Beispiel.

Drei nur wenig überschüssiges Alkalikarbonat enthaltende Lösungen von Goldchlorid wurden ohne Keimzusatz reduziert:

A. mit ätherischer Phosphorlösung in mäßiger Warme;

B. mit Formol bei Siedehitze;

C. mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur.

Alle Lösungen enthielten gleich viel Gold $({}^{5}/_{1000}\,\%)$, nach erfolgter Reduktion erhielt man bei A und B eine hochrote, vollkommen klare Goldlösung, bei C eine trübe, blaue, absetzende Suspension. Die weiteren Daten ergeben sich aus folgender Tabelle:

Tabelle 1.

Reduktionsmittel	Teilchenzahl Z in 1000 μ^3	Reduktionsdauer
A. Phosphor	120 000	wenige Minuten
B. Formol	5 000	2 Sekunden
C. Hydroxylamie . .	5	10 „

Mit Formol hatten sich tausendmal so viel, mit Phosphor sogar vierundzwanzigtausendmal so viel Goldteilchen gebildet wie mit Hydroxylamin. Da die Gesamtmasse M des Goldes sich auf Z Teilchen verteilt, so wird die Masse der Einzelteilchen $\frac{M}{Z}$ in den ersten zwei Fällen viel kleiner als im letzten.

Man erkennt den enormen Einfluß der spontanen Keimbildung auf die Qualität der Hydrosole; aber diese allein ist

nicht ausschließlich maßgebend. Auch das Teilchenwachstum ist von Einfluß auf deren Qualität.

Bei der Rubinglasbildung kann spontane Keimbildung vom Wachstum zeitlich getrennt werden; erstere liegt meist bei tieferen Temperaturen, letzteres wird erst bei höheren merklich. Erst wenn das Glas erweicht, setzt das schnelle Wachstum der gebildeten Keime ein, und es ist verständlich, daß die Goldteilchen, da alle in einem bestimmten Glasstück sich unter gleichen Bedingungen befinden, auch zu gleicher Größe heranwachsen werden. Die Größe der entstandenen Goldteilchen ist abhängig von der Menge des Goldes und der Teilchenzahl pro Volumeinheit (Keimzahl/Vol.).

Etwas Ähnliches, nämlich Wachstum für sich allein, erreicht man in wässeriger Lösung, wenn man zu Reduktionsgemischen, in denen die spontane Keimbildung unterdrückt ist, Keime hinzufügt.

Meist verlaufen aber spontane Keimbildung und Wachstum nebeneinander, es wird also das vorher kristalloid gelöste Metall gleichzeitig sowohl zur Keimbildung wie zum Wachstum verbraucht.

In solchen Fällen kommt es auf das Verhältnis der Geschwindigkeit, mit der die Keime gebildet werden, zu der Geschwindigkeit, mit der sie heranwachsen, an.

Nehmen wir die erstere als konstant an, bilden sich also während der ganzen Reduktionsdauer in jeder Sekunde n-Teilchen, so ist ersichtlich, daß die zuerst gebildeten n-Teilchen während der ganzen Reduktionsdauer heranwachsen werden, während gleichzeitig in den folgenden Sekunden neue Teilchen sich bilden. Es ist klar, daß die Teilchen dann ungleich groß werden und daß sowohl die Reduktionsdauer als auch die Zahl und mittlere Größe der Teilchen abhängen werden von der Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen. Ist dieselbe groß, so wird der vorhandene Vorrat an reduzierbarem Metallsalz durch rapides Wachstum der zuerst gebildeten Keime bald erschöpft und die Reduktionsdauer t wird klein, die Teilchen werden also groß. Ist umgekehrt die Wachstumsgeschwindigkeit klein, dann wird die Reduktionsdauer t groß und $Z = n \cdot t$ gleichfalls

groß [11a]). Wir erhalten hier bei langsamer Reduktion zahlreiche, aber kleine Teilchen.

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist nun ebenso wie die spontane Keimbildung im höchsten Maße abhängig von der Natur der Reduktionsmittel und der Art der vorhandenen Fremdstoffe. Einige Beispiele werden das erläutern.

a) Verzögerung des Wachstums.

Stellt man das Gold nach der Formolmethode her, so sind in reinstem Wasser sowohl spontane Keimbildung wie mittlere Wachstumsgeschwindigkeit sehr groß, so daß beinahe momentan ein ungleichteiliges und nicht allzu feines Hydrosol gebildet wird. Halogenalkalien verzögern das Wachstum der Keime, sind aber ihrer Entstehung nicht hinderlich; die Reduktionsdauer wird vergrößert, der Goldvorrat wird nicht gleich durch rapides Wachstum erschöpft, so daß in den folgenden Sekunden sich neue Teilchen ausbilden können.

In der Tat entstehen, wie *Hiege* [12]) fand, bei Gegenwart von sehr wenig Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium viel feinerteilige Hydrosole als in reinem Wasser.

b) Verzögerung der spontanen Keimbildung.

Andererseits kann man die spontane Keimbildung durch Zusatz geeigneter Stoffe stark herabsetzen, ja unterdrücken, ohne die Wachstumsgeschwindigkeit wesentlich zu ändern.

Dann bilden sich in der Zeiteinheit durchschnittlich wenige Keime aus, und diese wachsen ebenso schnell heran wie ohne jeden Zusatz. Auch hier zeigt sich eine Verzögerung der Reduktion, weil weniger Teilchen gebildet werden, die durch ihr normales Wachstum den Goldvorrat nur ganz allmählich erschöpfen. Da aber nach vollendeter Reduktion der gesamte Goldvorrat sich nur auf wenige Teilchen verteilt, so müssen

---

[11a]) Die Annahme einer konstanten spontanen Keimbildung während der Reduktionsdauer soll nur zur Erläuterung dienen. Selbstverständlich werden sich im Laufe der Reduktion allmählich weniger Keime pro Sekunde bilden.

[12]) *Hiege*, Inaug.-Diss., Göttingen 1914, S. 35.

diese größer werden als im Nullversuch (bei Anwendung von reinem Wasser). Auch dies hat sich bestätigt.

Man muß also zwei verschiedene Ursachen für die Verzögerung eines Reduktionsprozesses unterscheiden, die zu einem ganz verschiedenen Endergebnis führen: Verlangsamung der spontanen Keimbildung, welche zu einem groben Hydrosol, und Verzögerung der Wachstumsgeschwindigkeit, die zu einem feinteiligen Hydrosol führt.

Durch diese Betrachtungen wird folgendes dargetan: Verlaufen Keimbildung und Wachstum nebeneinander, so erhält man um so gröbere Sole, je größer die Wachstumsgeschwindigkeit und je kleiner die spontane Keimbildung ist.

Kehren wir zu dem weiter oben gegebenen Zahlenbeispiel zurück, so bemerken wir, daß bei der Reduktion mit Phosphor und Formol die Wachstumsgeschwindigkeit im Verhältnis zur spontanen Keimbildung sehr klein und bei Hydroxylamin sehr groß sein muß; daher sind die beiden erstgenannten Reduktionsmittel für die Herstellung von feinteiligem kolloidem Gold besonders geeignet.

Durch diese Betrachtung wurden die wichtigsten Beobachtungen unter Gesichtspunkten zusammengefaßt, die sich auf prüfbare Voraussetzungen stützen.

Weiteres über Einflüsse der Fremdstoffe und über die Hypothesen bezüglich der spontanen Keimbildung siehe Kapitel 16 und 17, ferner über Reduktionsgeschwindigkeit Kapitel 18.

a) Darstellungsmethoden ohne Keime.

Kapitel 5.

Formolgold (Au_F).

α) Verfahren der Darstellung.

Unter allen Goldhydrosolen ist hinsichtlich seiner Darstellung und seiner Eigenschaften am besten bekannt das Formolgold (Au_F). Es hat als Material für eine große Anzahl von Untersuchungen über Kolloide im Allgemeinen und über kolloides Gold im Besonderen gedient. Seine hervorragendsten Eigenschaften sind die Reinheit des Hydrosols und die gute Reproduzierbarkeit seiner Eigenschaften. Nach der Darstellungsmethode die *Zsigmondy* 1898 gegeben hat (siehe unten), gelingt es ohne weiteres, in kurzer Zeit genügende Mengen dieses Kolloids darzustellen. Allerdings ist genaue Befolgung der Herstellungsvorschrift und peinlichste Sauberkeit sowie Benutzung reinster Reagenzien zum Gelingen der Darstellung notwendig. Häufig werden alle diese Bedingungen nicht leicht zu erfüllen sein. Namentlich hat man oft sehr große Mühe, aus dem angewandten Wasser oder aus den Reagenzien Verunreinigungen zu entfernen, die die spontane Keimbildung stören können. Die Folgen zeigen sich dann zumeist in mißfarbenen, stark trüben Flüssigkeiten.

Es ist jedoch möglich, diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, indem man das Keimverfahren[1]) zur Darstellung von Formolgold benutzt. Bei dieser Methode wird

[1]) Vergl. *Zsigmondy*, „Über amikroskopische Goldkeime", Zeitschr. phys. Chem 56 (1) S. 65—76 (1906).

dem Reduktionsgemisch, das genau die gleiche Zusammensetzun hat wie das zur Darstellung des normalen Formolgoldes b nutzte, gleichzeitig mit dem Reduktionsmittel eine bestimm Menge eines leicht darzustellenden feinteiligen Goldhydroso (Au_P) zugesetzt, dessen Ultramikronen als Keime wirke Durch Anwenden verschiedener Mengen hinzugesetzter Kein lösung kann die Teilchengröße des Goldhydrosols nach Beliebe reguliert werden. Es gelingt nach dieser Methode, selbst unte weniger günstigen Umständen ohne weitgehende Vorsichtsma regeln hochrotes kolloides Gold reproduzierbarer Teilchengröl mühelos herzustellen.

Das Formolverfahren ohne Anwendung von Keimen behä aber trotzdem seine Bedeutung. Denn einmal dient seine He stellung als Indikator für den Reinheitsgrad des angewandte Wassers und der Reagenzien. Zum anderen hat es große päd gogische Bedeutung, weil es den Hersteller zu größter Sorg falt und Sauberkeit zwingt. Da diese Eigenschaften für de exakt arbeitenden Kolloidchemiker unerläßlich sein sollten, e halten im Institut für anorganische Chemie der Universit Göttingen alle Anfänger in der Kolloidchemie die Darstellun des Formolgoldes ohne Keime als eine der ersten Übungsaufgabe Erst nach deren Bewältigung erfolgt die Unterweisung am Ultr mikroskop u. a. m. Die Anwendung der Formolmethode fi diesen „Schulungszweck" hat sich immer bestens bewährt. S laßt das zum Schaden der Sache leider weitverbreitete Vo urteil nicht erst aufkommen, daß man Kolloidchemie auch oh chemische Exaktheit und Sauberkeit im Experiment durc führen könne. Aus diesem Grunde soll auch die Formolmethod ohne Keime eine eingehende Besprechung erfahren, ehe auf da praktisch meist angewandte Keimverfahren eingegangen wir Das Formolgold wird nach dem ursprünglich angegebenen Ve fahren, das auch in der Folgezeit unverändert beibehalte wurde, nach folgender Vorschrift hergestellt[2]):

120 ccm besonders reines Wasser, welches man durch De stillation von gewöhnlichem destillierten Wasser, zweckmäßi

[2]) *Zsigmondy*, Lieb. Ann. 301, 29—54 (1898).

‚er Anwendung eines Silber- oder Goldkühlers, herstellt und einem Kolben aus Jenaer Geräteglas auffängt, werden in Jenaer Becherglas von 300 bis 500 ccm Inhalt gebracht l zum Kochen erhitzt. Während des Erwärmens fügt man ccm einer Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff[3]) (6 g Kristalle von $AuCl_4H, 4H_2O$ in destilliertem Wasser ge- t und auf 1 l aufgefüllt) und 3 ccm einer Lösung von nstem Kaliumkarbonat (0,18 normal) hinzu.

Gleich nach dem Aufkochen fügt man unter lebhaftem Umwenken der Flüssigkeit (Glasstäbe aus weichem Glas sind vermeiden, solche aus Geräteglas dagegen anwendbar) ziem- ı rasch 3 bis 5 ccm einer verdünnten Lösung von Formal- ıyd (0,3 ccm käuflichen Formols in 100 ccm Wasser) hinzu l erwartet unter Umrühren den meist nach einigen Sekunden, gstens in einer Minute erfolgenden Eintritt der Reaktion. .n beobachtet dabei das Auftreten einer hellen, in wenigen ɛunden intensiv hochrot werdenden Farbe, die sich nicht iter ändert

Die erste Voraussetzung für das Gelingen der Darstellung ; Formolgoldes (Au_F) ist die Verwendung sehr sorgfältig genigter Gefäße aus Jenaer Geräteglas, sehr reinen Wassers l reinster Reagenzien. Außerdem ist auf peinliche Sauber- t während der Darstellung des Präparates zu achten.

Wegen der grundlegenden Wichtigkeit, die diese Faktoren · das Gelingen der Darstellung eines hochroten, gleichteiligen $_F$ haben, sollen sie ausführlich behandelt werden.

Zur Reduktion der Goldlosung werden Bechergläser aus Jenaer Geräte- ; von 400 ccm Inhalt benötigt. Ob die hohe oder breite Form der Gläser utzt wird, ist gleichgültig. Es hat sich auf Grund langer Erfahrungen hergestellt, daß von den einzelnen Praktikanten bald die eine, bald die andere m mit gleichem Erfolge bevorzugt wurde. Die Gläser sind zunächst gründ- zu reinigen. Dann werden sie nach gutem Ausspülen einige Zeit ausge- ıpft. Nach dem Ausdämpfen stellt man die Gläser zweckmäßig mit der ıdung nach unten auf passend gelegte, gut gereinigte Stäbe aus Jenaer ·äteglas, die ihrerseits auf reinem Fließpapier liegen. Man hüte sich pein- .st davor, das Innere oder den oberen Rand der ausgedämpften Gläser mit

[3]) Kristalle, welche sich nach genügendem Eindampfen einer Lösung ı reinem Gold in Königswasser beim Erkalten ausscheiden

den Fingern zu berühren Geschieht es doch, so sind die Gläser von neuem etwa 10 Minuten auszudämpfen. Die einmal zur Herstellung von Formolgold bestimmten Gläser benutzt man zweckmäßig ausschließlich für diesen Zweck und hütet sie vor Berührung mit anderen Reagenzien, als zur Herstellung des Formolgoldes benutzt werden.

Das gewöhnliche destillierte Wasser ist normalerweise nicht ohne weiteres geeignet für die Darstellung von Formolgold[4]). Das Gleiche gilt zumeist vom sogen „Leitfähigkeitswasser" Denn trotz Abwesenheit von Elektrolyten können in diesem Wasser flüchtige, nicht dissoziierende Stoffe enthalten sein, die die Leitfähigkeit nicht beeinflussen, die Darstellung von Formolgold aber geradezu unmöglich machen können. Selbst Spuren flüchtiger Stoffe, z. B. Öle, Ammoniak, Amine u dgl. können die spontane Keimbildung oder das Wachstum der Keime derart hindern, daß trotz aller sonstigen Bemühungen keine brauchbaren Goldhydrosole zu erhalten sind. Destilliertes Wasser enthält für gewöhnlich neben reichlichen Mengen organischer Stoffe (aus Dichtungen des Destillationsapparates u. dergl.) noch Elektrolyte in oft störender Menge. Die mit solchem Wasser erhaltenen Präparate sind meist mißfarbig und stark getrübt.

Um unerwünschten Störungen, die sich durch Verwendung ungeeigneten Wassers ergeben, aus dem Wege zu gehen, reinigt man sich das Wasser zweckmäßig.

Häufig genügt dazu die Destillation von Leitungswasser. Regenwasser ist als Ausgangsmaterial zumeist ungeeignet, da es oft flüchtige Stoffe enthält, die durch die Destillation nicht entfernt werden. Als Kühler kann z. B. ein Rohr aus reinem Zinn dienen, die Destillierblase soll aus innen gut verzinntem Kupfer oder aus Glas bzw. Porzellan bestehen. Der Zinnkühler ist vor dem Auffangen von Destillat zweckmäßig längere Zeit kräftig auszudämpfen[5]) (kein Kühlwasser

[4]) Die von *v. Weimarn* (Koll Zeitschr **36**, 1—12 [1925]) ausgesprochene gegenteilige Ansicht beruht darauf, daß dieser Autor bei der Herstellung seiner „Formolgoldsole" mit Systemen arbeitet, die ein Schutzkolloid enthalten.

[5]) Vergl auch *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, anastatischer Neudruck, Jena 1919, S. 98 Anm. 2

fließen lassen!). Bei unterbrochener Destillation verwirft man den Vorlauf und Nachlauf an Destillat, nur die Mittelfraktion wird verwendet. Bei kontinuierlicher Destillation lasse man auch im Anfang eine hinreichende Menge des Destillates unbenutzt. Das Auffangen des Destillats geschieht in Flaschen aus Jenaer Geräteglas, die vor Benutzung gründlich gesäubert und ausgedampft worden sind

Oft genügt eine einmalige Destillation nicht zur Gewinnung genügend reinen Wassers, dann wiederholt man zweckmäßig den Prozeß.

Sehr gutes Wasser kann man erhalten, wenn man einfach destilliertes Wasser (am besten nach der eben beschriebenen Methode mittels Zinnkühlers kondensiert!) unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln noch einmal destilliert. Im Göttinger Institut für anorganische Chemie hat sich folgende Einrichtung (Abb. 1) bestens bewährt.

Ein etwa 3 l fassender langhalsiger Rund- oder Stehkolben (K_1) aus Jenaer Geräteglas steht mittels eines Destillierhelmes (H) (Jenaer Geräteglas) mit einem Kuhlerrohr (R) aus Edelmetall in Verbindung. Am besten bewahrte sich hierfür Feingold, ein Silberrohr ergab zumeist weniger gute Resultate, ist jedoch durch sehr grundliche Reinigung gut brauchbar zu machen [6]).

Der Destillierhelm (Abb. 1, H) ist einfach in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise ohne besondere Dichtung auf den Hals des Destillierkolbens K_1 aufgesetzt. Meist sitzt der Konus des Helmes genügend dicht im Kolbenhalse; sollte bei der Destillation einmal zu viel Dampf entweichen, so kann man die Undichtigkeit beheben durch Verstopfen mittels reiner Zinnfolie, die nur leicht in die Lücke eingedrückt zu werden braucht Zwischen dem oberen Ansatzrohr des Destillierhelms, das kegelformig ausgezogen ist, und dem umgebogenen Ende des Kuhlrohrs R, dessen Mündung M konisch aufgetrieben ist, wird keinerlei Dichtung benötigt Über das untere Ende des Kühlerrohres ist der Hals eines kleinen Stehkolbens (V) (Jenaer Geräteglas) lose aufgeschoben, der als „Vorstoß" dient In den Bauch des Kolbens ist seitlich eine Öffnung (Ö) von etwa 1,5 cm Durchmesser geblasen (vgl Abb. 1). Der Kolben wird mit seinem kugeligen Teil so auf die Mündung des Halses eines zweiten Stehkolbens (Jenaer Gerateglas) von etwa 3 l Inhalt gelegt, daß die Öffnung seiner Kugel in den Hals des Auffangkolbens führt. Dieser selbst, ebenso wie der als Vorstoß gebrauchte Kolben muß vor der Benutzung peinlich gesäubert und genugend lange Zeit ausgedämpft werden.

---

[6]) **Silberrohre**, die eine Zeitlang unbenutzt waren, müssen vor neuem Gebrauch **gründlich** gereinigt werden

Der Kolben K_1 wird bis zu etwa $^3/_4$ seines Inhaltes mit destilliertem Wasser gefüllt, dem so viel festes, reines Kaliumpermanganat zugesetzt worden ist, daß die Flüssigkeit eben nicht mehr durchsichtig ist Der Zusatz des Oxydationsmittels dient dazu, etwa vorhandene organische Verbindungen, die mit in das Destillat übergehen konnten, zu zerstoren Auf den Boden des Gefaßes werden als Siedeerleichterer Platinschnitzel, im Notfalle Scherben eines neuen reinen Tontellers oder feine Siedekapillaren gebracht. Die Erhitzung erfolgt zweckmäßig durch einen großen Brenner (z. B Meker- oder Franke-Brenner), der Kolben steht in einem Babot-Trichter.

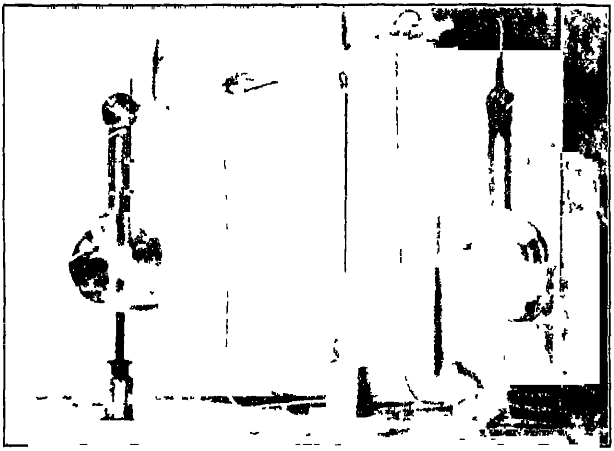


Fig. 1.

Nach Eintreten des Siedens dämpft man die ganze Apparatur erst etwa 5 Minuten kräftig durch, ehe man Wasser durch den Kühlermantel fließen laßt. Den Vorstoß (V) stellt man derart ein, daß die aus dem Rohr tretenden Tropfen moglichst ohne Berührung der Glaswände des Verbindungskolbens in das Vorratsgefäß fallen. Die ersten 200 bis 300 ccm übergegangenen Destillates verwirft man. Die Destillation wird fortgesetzt, bis sich im Destillierkolben noch etwa $^1/_2$ l Flüssigkeit befindet; dieser Rückstand wird verworfen und danach der Kolben neu beschickt.

Das nach dem Ausgießen des ersten Anteils aufgefangene Destillat wird in einer Vorratsflasche aus Jenaer Geräteglas gegeben. Diese stellt man in einen kühlen Raum mit irgendwelchen Verunreinigungen möglichst wenig ausgesetzter Luft auf. Als Verschluß des Gefäßes verwendet man entweder einen

mit Stanniol dicht umwickelten Korkstopfen oder ein Uhrglas aus Jenaer Geräteglas, das man auf den Flaschenhals legt.

Man muß sich peinlich davor hüten, irgendwelche Glasteile, die mit dem Destillat in unmittelbaren Kontakt kommen, zu berühren. Dieser Gefahr sind vor allem die Mündungen von Kolben und Flaschenhälsen ausgesetzt. Eine Berührung dieser Teile mit den Fingern hinterläßt meist hinreichende Mengen Fett, Salze und andere vom Körper abgeschiedene Stoffe, um das Wasser für die Darstellung von kolloidem Golde oft ungeeignet zu machen.

An Reagenzien werden für die Darstellung des Formolgoldes benötigt: Goldchloridchlorwasserstoffsäure ($AuCl_4H$, $4H_2O$), Kaliumkarbonat und Formaldehyd.

Goldchlorid und Kaliumkarbonat sind zumeist in genügend guter Qualität im Handel zu haben. Benötigt werden reinste Präparate. Kann man diese in der notwendigen Güte nicht erhalten, so stellt man sie zweckmäßig selbst her.

Als Ausgangsmaterial für das Goldchlorid dient Feingold. 3 g von diesem werden in reinem Königswasser gelöst Die Lösung wird eingedampft, bis eine mit einem Glasstab entnommene Probe auf einer kalten Glasplatte zu Kristallnadeln erstarrt. Die Einzelheiten findet man in Lehrbüchern der präparativen Chemie.

Das so gewonnene Präparat wird in 1000 ccm reinsten Wassers gelöst. Die Lösung wird in einer Flasche aus Jenaer Geräteglas aufbewahrt und ist sehr haltbar. Geht man vom käuflichen Präparat aus, so löst man 6 g des wasserhaltigen Salzes zu 1000 ccm Lösung.

Kaliumkarbonat stellt man nach den üblichen Vorschriften der präparativen Chemie in reinster Form dar. Aus diesem Salz oder einem käuflichen allerreinsten Präparat stellt man unter Verwendung eines im Zinn- oder Goldkühler kondensierten Wassers eine 0,18 n-Lösung her[7]). Diese Lösung be-

[7]) Die Herstellung kann erfolgen durch Wägen des wasserfreien Salzes; zweckmäßig kontrolliert man aber die Normalität der Lösung durch Titration mit $\frac{n}{10}$-Säure.

hält selbst in Flaschen aus Jenaer Gerateglas nur eine beschränkte Zeit den nötigen Reinheitsgrad und muß nach etwa sechswöchigem Stehen neu hergestellt werden.

Zur Herstellung der Formollösung verdünnt man 3 ccm des reinen, klaren, käuflichen Formaldehyds auf 1000 ccm. Es wird indes vielfach der Fall eintreten, daß das käufliche Präparat mehr oder weniger durch Polymerisationsprodukte getrübt ist, oder daß es andere Verunreinigungen enthält. In diesem Falle unterwirft man das käufliche Formol am besten einer fraktionierten Destillation und verwendet eine konstant übergehende Mittelfraktion zur Herstellung der gewünschten Lösung in der angegebenen Weise. Auch diese Lösung hat eine begrenzte Haltbarkeit. Nach zwei bis drei Monaten stellt man die Lösung zweckmaßig frisch her.

Zum Abmessen des zur Darstellung von Au_F verwandten Wassers und der Formollosung benutzt man Meßzylinder aus Jenaer Geräteglas von 200 ccm bzw 10 ccm Inhalt Zum Abmessen der Losungen von Goldchlorid und Kaliumcarbonat bedient man sich graduierter Pipetten aus Jenaer Geräteglas Hat man ofter Formolgold herzustellen oder größere Mengen davon zu bereiten, so bringt man sich an den zur Darstellung des Praparates dienenden Becherglasern zweckmaßig eine Marke an, die die Höhe des Spiegels von 120 ccm Wasser in dem betreffenden Glase angibt. Desgleichen verwende man in solchen Fällen an Stelle der graduierten Pipetten zum Abmessen der Goldchlorid- bzw. Kaliumcarbonatlosung zweckmaßig Vollpipetten aus Jenaer Geräteglas von 2,5 bzw. 3,0 ccm Inhalt. Die Herstellung besorgt jeder Glasbläser; die einfache Eichung nimmt man zweckmäßig selbst vor. Meßzylinder und Pipetten müssen vor der Benutzung sehr sorgfältig gereinigt und gründlich ausgedämpft werden.

Vor der Darstellung des Formolgoldhydrosoles empfiehlt es sich, die gereinigten und ausgedämpften Gläser (vgl. S. 35) mit etwa 100 ccm doppelt destillierten Wassers (vgl. S. 37) auszukochen. Diese Maßregel wird zur Notwendigkeit, wenn die Gefäße nach dem Ausdämpfen bereits einige Zeit gestanden haben. In die so vorbereiteten Gläser gibt man 120 ccm Gold- oder Zinnkühlerwassers (vgl. S. 37) und unter Umschwenken 2,5 ccm Goldchloridlösung (3 g Gold in 1000 ccm; vgl. S. 35). Dann stellt man das Gefäß auf einem eisernen Drahtnetz über einen guten Bunsenbrenner, den man mit voller Flamme brennen läßt, und dem man reichlich Luft gibt. Drahtnetze

mit Asbesteinlagen sind zu vermeiden, ebenso verzinkte Netze [8]) und Messingdrahtgewebe [9]), da diese beim Erhitzen stets Stoffe abgeben, die das zu erhitzende Wasser stark verunreinigen können.

Nachdem die nun stark verdünnte Goldchloridlösung heiß geworden ist, gibt man unter Schwenken des Gefäßes 3 ccm einer 0,18-n-Kaliumkarbonatlösung dazu. Der Zeitpunkt des Zusatzes der Alkalilösung ist für die schnelle Gewinnung des Goldhydrosoles nicht gleichgültig. Von *Thiessen* [10]) wurde beobachtet, daß bei Zusatz des Alkalis zur kalten Goldchloridlösung deren Reduktion sehr viel langsamer vonstatten ging als bei Zusatz des Alkalis zur heißen Lösung. Auf die Teilchengröße der fertigen Hydrosole hatte der Zeitpunkt des Zusatzes der Alkalilösung keinen merklichen Einfluß

Nach dem Zusatz des Alkalis, der am besten kurz vor dem Eintreten des Siedens erfolgt, läßt man das Gemisch aufkochen. Es ist wichtig, daß das Sieden möglichst schnell erreicht wird. Langsame Erwärmung bis zum Sieden ergibt selten ein gutes Formolgoldhydrosol. Deshalb stellt man die Lösung von vornherein über die volle, entleuchtete Flamme. Zerspringen des Glases braucht man infolge der guten thermischen Eigenschaften des Jenaer Glases nicht zu befürchten [11]). Nach einigen Sekunden kräftigen Siedens nimmt man das Glas vom Drahtnetz ab und gibt unter lebhaftem Umschwenken 3 bis 4 ccm Formollösung (3·1000, vgl. S. 35), die man vorher bereitstellte, in zwei Portionen schnell

---

8) Verzinkte Drahtnetze sind dadurch brauchbar zu machen, daß man den Zinkbelag der Drähte durch gründliches Ausglühen des Netzes wegbrennt.

9) Diese sind unter den Verhältnissen chemischer Laboratorien meist mit einer Schicht von Chloriden bedeckt, die beim Erhitzen leicht zu Verunreinigungen des in den Gläsern befindlichen Wassers führen können.

10) *Thiessen*, Zeitschr. anorg. Chem **134**, 394 (1924).

11) Selbst bei Verwendung in der Mitte durchgebrannter Drahtnetze, bei denen die Flamme also unmittelbar gegen das Glas schlägt, tritt ein Zerspringen des Glases fast nie ein Es hat sich im hiesigen Institut sogar als vorteilhaft erwiesen, zur Erzielung des schnellen Eintretens des Siedens in das Drahtnetz von vornherein ein Loch zu schneiden.

hintereinander hinzu. Dann wartet man unter ständigem Schwenken ab, bis schwache Rotfärbung eintritt, die sich dann schnell vertieft, bis das Hydrosol hochrot ist. Danach setzt man das Gefäß noch einmal auf das Drahtnetz und laßt die Losung kurze Zeit sieden, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Das Aufkochen ist nötig, um den Überschuß an Formol zu entfernen und die Reduktion der Goldverbindungen zu beenden (vgl. dazu Kap. 29).

Man beobachtet beim Aufsieden des Hydrosols nach dem Zusatz des Formols oft, daß die Farbe der kolloiden Lösung sich aufhellt und das Hydrosol klarer rot wird. Dies hat seine Ursache darin, daß vor dem Aufsieden noch Goldoxyde in kolloider Lösung [12]) vorhanden waren, die erst beim Aufsieden reduziert werden (vgl. S. 162). Das fertige Hydrosol wird in eine sorgsam gereinigte Flasche aus Jenaer Geräteglas gegeben.

Nach dem Ausgießen des Hydrosols spült man das Glas vor dem Antrocknen der Flüssigkeitsreste schnell mit etwas doppelt destilliertem Wasser nach. Das Glas ist nun sofort für die Herstellung einer weiteren Menge des Goldhydrosoles bereit. Man kann bei einiger Übung, besonders wenn man mit zwei Gläsern gleichzeitig arbeitet, leicht in einer Stunde 2 l Formolgold herstellen.

Nach Untersuchungen von *Naumoff* spielen sich bei der Darstellung von Formolgoldhydrosolen folgende chemische Reaktionen ab:

$$\text{I. } AuCl_4H + 2K_2CO_3 + H_2O = Au(OH)_3 + 2CO_2 + 4KCl;$$
$$\text{II. } 2Au(OH)_3 + K_2CO_3 = 2AuO_2K + 3H_2O + CO_2;$$
$$\text{III. } 2AuO_2K + 3HCHO + K_2CO_3 = 2Au + 3HCOOK + KHCO_3 + H_2O$$

Die Gültigkeit der in I und II gegebenen Gleichungen wurde durch Ermittlung der beim Kochen entweichenden Kohlensäure geprüft. Nach Zugabe von Formol wurde dann noch die nach III zu berechnende Kohlensäure bestimmt.

---

[12]) Goldoxydul (Au_2O) ergibt tiefblaue Hydrosole (vergl. Kap. 28). Wenn also neben kolloidem Golde etwa kolloides Goldoxydul vorhanden ist, so wird die helle hochrote Farbe des Formolgoldes etwas dunkler mit einem Stich nach violett erscheinen.

β) Allgemeines Verhalten der Formolgoldhydrosole[13]).

Formolgoldhydrosole, die ohne Keime hergestellt werden, können in ihren Teilchengrößen von Fall zu Fall weitgehend variieren. Hochrote bis schwach purpurrote Lösungen, die nicht oder nur langsam absetzen, können Teilchen von etwa 15 $\mu\mu$ bis 30 $\mu\mu$ Durchmesser enthalten. Bemerkenswert ist die Gleichteiligkeit, die bei diesen Hydrosolen vielfach ohne besondere Schwierigkeiten zu erreichen ist.

Die Formolgoldlösungen sind nach dem Aufkochen sehr lange haltbar, wenn man sie in Gefäßen aus gutem, widerstandsfähigem Glase aufbewahrt und vor dem Zutritt der Luft und gasförmiger Verunreinigungen schützt. In sorgsam gereinigten Flaschen aus Jenaer Geräteglas, die mit paraffinierten Korken verschlossen und durch Ausgießen der Fugen zwischen Kork und Flaschenhals mit Paraffin gedichtet wurden, hielten sich die Lösungen jahrelang[14])

Gegen Elektrolyte sind die Formolgoldhydrosole sehr empfindlich. Sehr geringe Mengen davon verändern die Lösungen nicht merklich. Nach Zusatz einer über einen bestimmten kleinen Betrag (Schwellenwert; vgl. Kapitel 26) hinausgehenden Menge tritt Verfärbung und Koagulation des Hydrosols ein (vgl. Kapitel 26). Die zur Fällung nötigen Mengen sind bei den verschiedenen Elektrolyten verschieden (vgl. Kapitel 26). Zusatz einer bestimmten geringen Menge von Säuren, die zur Koagulation nicht ausreicht, beeinflußt das Verhalten des Formolgoldes charakteristisch (vgl. Kapitel 34). Durch Tonerde, Bariumsulfat u. a. wird es adsorbiert (vgl. Kapitel 31),

---

[13]) Einzelheiten dazu vergl in den Abschnitten D, E und F.

[14]) Zumeist tritt jedoch unter dem Einfluß von Verunreinigungen, die unter anderem durch geringe Auflösung der Gefäßwände auftreten können, Koagulation und Farbumschlag ein Das Gold sedimentiert dann schließlich. Gelegentlich trennt sich das Hydrosol auch in zwei Schichten: eine dünnere obere und eine tiefrot gefärbte untere. Auch dies ist wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen. Bei Goldhydrosolen mit gröberen Teilchen ist nach längerem Stehen eine zunehmende Vertiefung der Farbe nach dem Boden des Gefäßes hin zu beobachten (Sedimentationsgleichgewicht; vergl. Kap. 28).

durch andere Kolloide kann es gefällt werden, wobei es sich mit ihnen zu Körpern mit besonderen charakteristischen Eigenschaften vereinigen kann (vgl. Kapitel 31 u. 36). Es kann aber auch derart geschützt werden, daß es durch Elektrolyte nicht oder kaum mehr fällbar ist (vgl. Kapitel 32).

v Weimarn gibt eine Methode an, mittels Formols ungewöhnlich beständige Goldhydrosole herzustellen unter Verwendung von gewöhnlichem destillierten Wasser, gewöhnlichen Reagenzien und Geräten aus gewöhnlichem Glase. Er verwendet zur Reduktion des Goldchlorids alkalihaltiges Formol. Dem Unkundigen könnte es demnach erscheinen, als sei dieses Verfahren mit seinen leichten Erfolgen sehr geeignet, an Stelle der von *Zsigmondy* angegebenen Methode der Darstellung von Formolgold mit oder ohne Keime zu treten. Die von *v. Weimarn* hergestellten Präparate haben jedoch mit den nach *Zsigmondys* Verfahren gewonnenen Hydrosolen nur äußerlichste Ähnlichkeit. Ihr Verhalten ist gänzlich anders. Dies kann nicht wundernehmen, denn das nach den Angaben *v. Weimarns* dargestellte Hydrosol ist kein reines (schutzkolloidfreis) kolloides Gold, sondern enthält einen harzartigen Körper[15], der als Schutzkolloid wirkt.

v. *Weimarn*[15]) verwendet als Reduktionsmittel einen etwa 35%igen Formaldehyd, den er mit 0,2-n-Kalilauge auf das Zehnfache verdünnt. Bei der Einwirkung von Alkali auf Formol dieser hohen Konzentration tritt leicht Polymerisation ein. *v Weimarn* selbst nimmt an, daß sich Formosen bilden[16]), die unter der weiteren Einwirkung des Alkalis verharzen[15]). Diese Formollösungen erscheinen anfangs gelb, später orangerot und weisen im Ultramikroskop einen „deutlichen mattgrünen Kegel" auf[17]), in dem unter Umständen auch Einzelteilchen sichtbar werden können. Es liegen demnach kolloide Lösungen vor[18]), die als Reduktionsmittel verwendet wurden. Nach *v Weimarn* sind

[15]) *v. Weimarn*, Kolloidzeitschr. **33**, 75 (1923)

[16]) ibid. S. 75 u. S. 80; vergl. dazu *O. Loew*, Ber. d. dtsch chem. Ges. **21**, 270—275 (1888).

[17]) ibid S. 81.

[18]) Diese bezeichnet *v. W.* als H-Dispersoid.

diese sehr fein dispers und äußerst stabil. Da diese Lösung bei der Herstellung der Goldhydrosole nach *v. Weimarn* in ganz gewaltigem Überschuß zugegen ist, wird für die Reduktion des Goldsalzes nur ein sehr geringer Teil des noch vorhandenen Formaldehyds oder der daraus hervorgegangenen Kondensationsprodukte in Anspruch genommen. Der harzartige Rest dient bei seiner Stabilität als Schutzkolloid für das kolloide Gold.

Die Eigenschaften dieses Kolloidgemisches sind natürlich von denen des von lyophilen Beimengungen freien kolloiden Goldes in wesentlichen Punkten verschieden. Die nach *v Weimarn* gewonnenen Hydrosole können bis zum Trockenen eingedampft und in Wasser wieder zu einer hochroten Lösung zerteilt werden[19]). Gegen Verunreinigungen des Wassers und der Gläser sind sie weitgehend unempfindlich. Damit schließen sie sich den geschützten Kolloiden an, die nach vielen Methoden auch in der Technik bereits hergestellt werden.

Die erwähnte Stabilität ist jedoch ausschließlich den im überaus großen Überschuß vorhandenen Schutzstoffen, also sehr unerwünschten Verunreinigungen, und ihrem Einfluß auf die Goldteilchen zuzuschreiben. Über die Stabilität kolloider Goldlösungen, insonderheit die des Formolgoldes, aus dem Verhalten solcher undefinierten goldhaltigen Kolloidgemische etwas zu schließen, wie es *v. Weimarn* tut[20]), ist gänzlich abwegig[21]).

Es wurde auf diese Ausführungen *v. Weimarns* hier weit näher eingegangen, als es dem wissenschaftlichen Wert dieser Untersuchungen entspricht. Da jedoch die Gefahr nicht von der

---

19) *v. Weimarn*, Koll. Zeitschr. 36, S. 8 (1925).

20) *v. Weimarn*, ib. S. 1—12.

21) Ich bin erstaunt darüber, daß Herr *v. Weimarn* es wagt, sein wissentlich mit schutzkolloidhaltigem Reduktionsmittel gewonnenes Produkt als nach dem Formolverfahren hergestellt zu bezeichnen, ein Vierteljahrhundert, nachdem ich das Formolverfahren ausgearbeitet hatte, eben um diejenigen Stoffe, welche die Reaktionen des reinen kolloiden Goldes wesentlich verändern, möglichst auszuschließen. Die nach jenem unsauberen Verfahren hergestellten Produkte will *v. Weimarn* als beweisend für die Stabilität disperser Lösungen des Goldes, die man nach dem Formolverfahren herstellt und für die Reversibilität der daraus erhaltenen Niederschläge hinstellen.
Zsigmondy.

Hand zu weisen ist, daß solche schwerwiegende Irrtümer bei ihrer weiteren Verbreitung Schule machen konnen, erschien es notwendig, auf die Gefahr derartiger Schlußfolgerungen hinzuweisen.

Leider ist es nicht möglich, auf alle Fehlschlüsse von Autoren, die an kolloidchemischen Problemen arbeiten, einzugehen. Dieser Hinweis wird aber vielleicht dazu hinreichen, ernste Forscher zur Vorsicht zu mahnen bei der Auswertung von Befunden an kolloiden Systemen.

Kapitel 5a.

Dialyse des kolloiden Goldes.

Schon in seiner ersten Mitteilung über wäßrige Lösungen metallischen Goldes[1]) berichtet *R Zsigmondy* über Versuche, die Goldhydrosole durch Dialyse zu reinigen und gleichzeitig zu konzentrieren. Je 2—3 Liter der Goldlösung Au_F (s. Kap. 5 *a*) wurden in einen einfachen Dialysator gebracht und an einen warmen Ort gestellt zur Verdunstung des überschüssigen Wassers. „Als Dialysator wurde eine etwa acht Liter fassende Glasschale. verwendet, die über die Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt war und über deren Rand die benetzte Pergamentmembran so gelegt wurde, daß sie einen auf der Wasseroberfläche liegenden Sack bildete. In den so gebildeten Sack aus Pergament wurde die verdünnte Goldlösung geschüttet und das Ganze offen an einem 40—50° warmen Ort aufgestellt"[2]).

Auf diese Weise gelang es, die Goldlösung in wenigen Tagen auf den 10. bis 20 Teil ihres ursprünglichen Volumens einzuengen. In dem Maße, wie die Konzentration zunimmt, wird die Lösung intensiver rot. Durch Verdünnung mit Wasser erhielt man wieder die ursprüngliche Farbe.

Beim Einengen hinterließ die verdunstende Lösung auf der Membran schöne Ringe metallisch glänzenden Goldes, die über verdampfendes Quecksilber gehalten sich stellenweise amalgamierten.

---

[1]) Lieb. Annal. **301** S. 32 (1898).

[2]) Der Wasserwechsel ist bei dieser Art der Dialyse allerdings weniger bequem als bei anderen Dialysatoren.

Die höchste Konzentration des Goldhydrosols, die auf diese Weise erreicht wurde, betrug 0,12 % Gold. Der Versuch, noch höhere Konzentrationen herzustellen, scheiterte an folgendem:

Beim Verdunsten auf einem Uhrglas oder einer seichten Stelle des Dialysators tritt Zersetzung ein, indem ein blauschwarzes Pulver sedimentiert, während die umgebende Flüssigkeit entfärbt wird. Verdampft man das Wasser vollständig, so hinterbleibt eine auf der Unterlage festhaftende Schicht von metallisch glänzendem Golde. Wurden die konzentrierten und dialysierten Hydrosole der Elektrolyse unterworfen, so schied sich das Gold als samtschwarzes Pulver an der Anode ab; die metallische Beschaffenheit zeigte sich aber sofort nach dem Trocknen. Der Überzug nimmt dann augenblicklich einen schönen Goldglanz an.

Die konzentrierte Lösung zeigte zuweilen folgendes Verhalten: Nach 8tägigem Stehen bildeten sich zwei scharf abgegrenzte Schichten aus, von denen die obere vollkommen gleichmäßig heller rot war, während die untere tief dunkelrot erschien.

Wurde nun die ganze Flüssigkeit wieder durchgeschüttelt und ein Teil derselben auf das Fünffache, ein anderer auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt, so zeigte sich folgendes:

Nach mehrwöchigem Stehen hatte die unverdünnte Flüssigkeit sich genau wie vorhin beschrieben in zwei gefärbte Schichten geschieden, die fünffach verdünnte einen kleinen Bodensatz abgesetzt sich sonst aber nicht verändert, die zehnfach verdünnte aber weder etwas abgesetzt, noch sonst eine Änderung erkennen lassen.

Man kann aus diesen Versuchen auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse den Schluß ziehen, daß das konzentrierte dialysierte Goldhydrosol bei einem Gehalt von mehr als 0,1 % Au eine beträchtliche Neigung zeigt, größere Aggregate zu bilden, die einer ziemlich raschen Sedimentation unterliegen, während die feineren Teilchen den oberen Teil der Flüssigkeit gleichmäßig färben. Die erwähnten Aggregate lassen sich aber offenbar durch Schütteln der Flüssigkeit und Verdünnen mit Wasser wieder reversibel zerteilen; demnach

besteht in den verdünnten Goldlösungen keine Neigung zur Aggregation.

Diese Erscheinungen zeigen äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit der Löslichkeit mancher Stoffe, und sie wurden ursprünglich auch in diesem Sinne gedeutet. Spätere Beobachtungen ließen jedoch die Vermutung aufkommen, daß die reversible Aggregation des Goldes wahrscheinlich auf Vorhandensein einer aus der Pergamentmembran stammenden Verunreinigung zurückzuführen ist, wie denn auch zahlreiche Beobachtungen zeigten, daß man durch Dialyse zwar das Gold von Elektrolyten befreien und in diesem Sinne reinigen kann, jedoch fast immer Verunreinigungen in die Systeme hineinbringt, die einen nicht unwesentlichen Einfluß auf das Verhalten des kolloiden Goldes ausüben[2a]).

Dies ist der Grund dafür, daß *Zsigmondy* und seine Schüler später es vermieden haben, aus dem Verhalten dialysierter Goldhydrosole Schlüsse von allgemeiner Bedeutung zu ziehen.

Von anderer Seite wurde dies indes mehrfach versucht[3]). Man wird jedoch bei der Bewertung der dort gewonnenen Resultate den Einfluß bei der Dialyse in das Hydrosol gelangter Verunreinigungen weitgehend zu berücksichtigen haben[4]). Dadurch dürften manche der an derartigen Systemen beobachteten Erscheinungen in einfacher Weise auf Grund der experimentellen, an verunreinigten kolloiden Lösungen gemachten Erfahrungen erklärt werden können.

Kapitel 6.

Phosphorgold (Aup).

Besonders feinteilige Hydrosole werden erhalten durch Reduktion sehr verdünnter Goldsalzlösungen mittels in organischen Lösungsmitteln gelösten Phosphors.

[2a]) Vergl z. B. die Erfahrungen von *J. Heumann* (Inaug. Diss., Göttingen 1925) an dialysiertem Formolgold.

[3]) Vergl *Kautzky* u. *Pauli*, Kolloidchemie Beih. 17, 294 (1923) und *Adolf* u. *Pauli*, Koll. Zeitschr. 34, 29 (1924).

[4]) Vergl. auch *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig 1925, S. 17.

Im Anschluß an *Faraday* (vgl. Kap. 1) wurde von *Zsigmondy*[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, derart feinteilige Hydrosole in weitgehend gleichbleibender Beschaffenheit zu erhalten.

Zur Darstellung werden die gleichen Lösungen von Goldsalz und Kaliumkarbonat und die gleichen Mengen Wassers verwendet, wie bei der Darstellung des Formolgoldes (vgl. Kap. 5). Auch für die Behandlung und Reinheit der Gefäße gilt das gleiche, was früher bereits eingehend geschildert wurde (vgl. S. 35).

Die Art, in der die Reagenzien zusammengegeben werden, unterscheidet sich jedoch etwas von der bei der Darstellung des Formolgoldes beschriebenen Weise.

Zu 120 ccm reinsten Wassers (vgl. S. 37) werden 2,5 ccm Goldchloridlösung (3 g Au in 1000 ccm der Lösung, vgl. S. 39) unter Umschwenken des Gefäßes (Kolben von 500 ccm) hinzugefügt. Dann werden bei Zimmertemperatur 3 ccm einer 0,18-n-Kaliumkarbonatlösung (vgl. S. 39) gleichfalls unter Bewegen des Gemisches hinzugefügt.

Zu diesem Gemisch gibt man ebenfalls bei Zimmertemperatur etwa 1 ccm in Äther gelösten Phosphors. Diese Lösung wird hergestellt durch Verdünnen einer bei Zimmertemperatur gesättigten ätherischen Phosphorlösung[2]) mit der vierfachen Äthermenge. (Also fünffache Verdünnung.)

Läßt man das Gemisch mehrere Stunden stehen, so färbt es sich zumeist bierbraun (zuweilen auch blau, violett oder schwarz[3]), dann allmählich rot. Nach 24 Stunden hat man eine sehr feine Zerteilung des Goldes erzielt, die auch im Ultramikroskop keine Einzelteilchen mehr wahrnehmen läßt, ja zuweilen nicht einmal die Andeutung eines Lichtkegels.

---

[1]) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide S. 100 (1905).

[2]) Die gesättigte ätherische Lösung von Phosphor stellt man her, indem man reinen weißen Stangenphosphor in einer braunen Flasche mit Äther überschichtet und unter öfterem Umschütteln einige Tage an einem dunklen Ort stehen läßt. Die Aufbewahrung dieser Lösung muß unter Lichtabschluß erfolgen.

[3]) Bei zu wenig Reduktionsmittel.

Man kann die Rotfärbung der Flüssigkeit beschleunigen, indem man sie 10—15 Minuten nach dem Zusatz des Phosphors aufkocht[4]). Man erzielt dann in kurzer Zeit rote Hydrosole von großer Feinheit. Diese kann man bis zum Vertreiben des Äthers weiter kochen, ohne daß sie sich irgendwie verändern. Den überschüssigen Phosphor oxydiert man, indem man Luft durch das Hydrosol saugt. Man benutzt dazu zweckmäßig einen sorgsam gereinigten Stehkolben aus Jenaer Glas. In diesen führt durch einen doppelt durchbohrten Stopfen eine Röhre aus Jenaer Geräteglas bis auf den Boden, eine zweite aus dem gleichen Material endet dicht unter dem Kork. Die äußere Mündung dieser Röhre wird an die Wasserstrahlpumpe gehängt; durch das zum Boden des Kolbens führende Rohr läßt man dann in langsamem Strom Luft eintreten, die durch das Hydrosol perlt und dieses gleichzeitig kräftig rührt. Um das Einsaugen von mechanischen Verunreinigungen in das Hydrosol zu vermeiden, verstopft man die Rohrmündung, durch die die Luft eingesaugt wird, leicht mit reinem Fließpapier. Während des Durchsaugens der Luft wird das Hydrosol dauernd bis nahe an den Siedepunkt erhitzt. Man hört mit dem Lüften des Hydrosols auf, wenn ein Geruch nach Äther oder Phosphor nicht mehr wahrnehmbar ist. Auf die Feinheit des Hydrosols hat das Lüften keinen Einfluß.

Gute Hydrosole, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, sind hellrot mit einem deutlichen Stich ins Braune. Die Teilchengröße schwankt zwischen 1—6 $\mu\mu$. Bei sorgfältiger Herstellung mit reinen frisch bereiteten Reagenzien werden in der Regel Hydrosole mit Teilchen von 2—3 $\mu\mu$ Durchmesser erhalten.

---

[4]) Zu frühes Aufkochen des in dem Reduktionsgemisch ursprünglich fein verteilten Phosphors bewirkt, daß dieser zum großen Teil zu geschmolzenen Kügelchen geballt an die Oberfläche kommt und dort verbrennt. Die Reduktion ist in fast allen solchen Fällen ungenügend. Erst nach Zusatz weiterer oft beträchtlicher Phosphormengen ist in solchen Fällen vollkommene Rotfärbung der Flüssigkeit erzielbar, die aber dann infolge des reichlich zugesetzten Phosphors unerwünschte Mengen von Phosphorsäure enthält. Solche Hydrosole erwiesen sich stets als relativ grobteilig

Gelegentlich gelingt es, trotzdem anscheinend alle Vorsichtsmaßregeln beachtet wurden, nicht, brauchbare hellrote Phosphorgoldhydrosole zu erzielen. Die Lösungen werden in solchen Fällen vielfach purpurrot, wenn sie nicht überhaupt violette, schwach braune oder gar schwarze Färbungen aufweisen. Diese Erscheinung ist fast stets zurückzuführen auf zu alte, oxydierte Phosphorlösungen oder auf Verwendung unreinen Äthers. Neuherstellung der Phosphorlösung unter Verwendung frisch destillierten Äthers wird fast immer zum Ziele führen. Zum Auflösen kann man den gewöhnlichen reinen Stangenphosphor verwenden, der allenfalls von der rotbraunen Rinde befreit wird, wenn diese stark ist. *Reitstötter*[5]) fand, daß weitgehende Reinigung des Phosphors die Güte der mit reiner ätherischer Lösung hergestellten kolloiden Goldlösungen nicht verbesserte. Tatsächlich scheint von der Qualität des verwandten Äthers mehr abzuhängen als von der Güte des angewandten Phosphors.

Galecki[6]) versuchte, über den Verlauf der Reduktion von Goldchloridchlorwasserstoffsäure durch ätherische Phosphorlösung Aufschluß zu erhalten, indem er den Gang der elektrischen Leitfähigkeiten während des Reduktionsverlaufes maß.

Ohne Anwesenheit von Kaliumkarbonat im Reduktionsgemisch ergaben sich hohe Werte für die Leitfähigkeiten, die im Verlauf der Reduktion bei Zimmertemperatur zunächst bis zu konstanten Werten anstiegen. Nach dem Aufkochen schnellten die Werte der Leitfähigkeit plötzlich stark in die Höhe. *Galecki* schließt aus diesen Versuchen, daß bei der Reduktion vom Goldchlorid mit Phosphor „Nebenprodukte entstehen, die viele Wasserstoffionen abgeben“. Diese hemmen die Reduktion bei Zimmertemperatur sehr stark, so daß sie erst beim Kochen zu Ende verläuft.

Diese Schlüsse erfuhren eine gute Bestätigung durch Messung der Leitfähigkeitswerte bei Anwesenheit von Kaliumkarbonat während der Reduktion des Goldchlorides mit Phosphor.

---

[5]) *Reitstötter*, Inaug.-Diss. Göttingen 1917.

[6]) *Galecki*, Kolloidzeitschr. 11, 105—110 (1912).

Hier blieben die Werte des Leitvermögens sehr viel niedriger als im ersten Falle. Im Verlauf der Reduktion änderten sie sich bei genügender Menge Kaliumkarbonats nur sehr wenig, und auch beim Aufkochen zeigten sie nur einen geringen Anstieg.

Die geringere Leitfähigkeit führt *Galecki* auf Neutralisation der entstehenden Wasserstoffionen durch das Alkali zurück. Dies ist zugleich der Grund dafür, daß die Reduktion bei Anwesenheit von Kaliumkarbonat auch bei Zimmertemperatur nahezu zu Ende verläuft.

Auch für den Zerteilungsgrad der entstehenden Hydrosole ist Anwesenheit von Alkali von Einfluß. Beim Fehlen von Kaliumkarbonat oder bei Anwesenheit zu geringer Mengen desselben im Reduktionsgemisch entstehen zumeist getrübte Systeme. Ausreichende Mengen Alkalis[7]) bedingen jedoch sehr klare Hydrosole.

Auch aus dem Auftreten intermediärer Farben während der Darstellung des Phosphorgoldes können Schlüsse über den Verlauf der Reduktion gezogen werden.

Es wird sehr häufig beobachtet, daß nach Zusatz der ätherischen Phosphorlösung zur alkalischen Goldchloridlösung die Flüssigkeit sich schmutzig blau färbt. Diese Färbung geht über schmutzig violett, schwarzbraun oder noch andere Töne, schließlich in ein helles Rot über.

Von *Reitstotter*[8]) wurde festgestellt, daß bei Anwendung unzureichender Mengen von Phosphorlösung ebenfalls derart violette oder blaue Hydrosole entstanden. Es konnte nachgewiesen werden, daß diese Farben unvollkommener Reduktion zuzuschreiben sind. Derartige Hydrosole enthalten neben Gold noch Goldoxydul in kolloider Lösung und nicht verändertes Goldchlorid. Die Farben, die solche unvollkommen ausreduzierten Hydrosole aufweisen, stimmen überein mit den oben beschriebenen Farben, die man intermediär während des Bildungsvorganges r o t e r Phosphorgoldhydrosole beobachten kann. Die

---

[7]) Vergl. dazu die Vorschrift auf S. 49.

[8]) *Reitstötter*, Inaug.-Diss Göttingen 1917.

Bildung dieser kolloiden Goldlösungen geht also über niedrige Oxydationsstufen des Goldes.

Selbst wenn man unter Verwendung reinster ätherischer Phosphorlösung rote Goldhydrosole darstellt, sind diese jedoch nicht vollkommen ausreduziert, sondern enthalten stets einen geringen Anteil von Goldverbindungen neben Gold[9]).

Der Nachweis unreduzierter Goldverbindungen gelingt sehr leicht nach der von *Thiessen* angegebenen Ammoniakprobe[9]). Dazu überschichtet man in einem Reagenzglase einige ccm des zu untersuchenden Goldhydrosols mit einigen Tropfen reinster konzentrierter Ammoniaklösung. Bereits bei Spuren anwesender nicht reduzierter Goldverbindungen bildet sich nach kurzer Zeit an der Grenzschicht zwischen kolloider Goldlösung und dem Ammoniak ein blauer Ring. Sind die anwesenden Goldverbindungen in nicht zu geringer Menge vorhanden, so wird von dem ursprünglich entstandenen Ring aus das ganze Hydrosol langsam blau gefärbt und schließlich koaguliert. Diese charakteristische Reaktion läßt selbst ganz geringe Spuren irgendwelcher echt oder kolloid gelöster Goldsalze oder Goldoxyde erkennen und ermöglicht es, auf einfache Weise eine etwa unvollkommen gebliebene Reduktion zu erkennen[10]).

Die Grundlage der beschriebenen Reaktion ist die Bildung von Knallgold aus Ammoniak und Goldsalzen bzw. Goldoxyden. Dieses vereint sich mit den vorhandenen Goldteilchen zu einer Kolloidverbindung[9]), die dann ausfällt.

Eine Empfindlichkeit gegen Ammoniak in der eben beschriebenen Weise zeigten alle bisher daraufhin untersuchten Phosphorgoldhydrosole[11]), soweit sie mittels in Äther gelösten Phosphors hergestellt waren. Diese enthielten demnach stets Spuren unausreduzierter Goldverbindungen. Auch durch weiteren Zusatz von Phosphorlösung und selbst von Formollösung gelang

[9]) *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg. Chemie 84, 357 (1924).

[10]) Auch Formolgoldhydrosole kann man mittels dieser Reaktion auf vollkommene Reduktion der Goldverbindungen prüfen.

[11]) Gut bereite Formolgoldhydrosole (vergl. Kap. 5) zeigen diese Reaktion nicht.

es nicht, die Reduktion zu Ende zu führen[12]). Hydrosole, d mittels in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Phosphors hergeste wurden, waren jedoch durch Formol schließlich vollkommen : Ende zu reduzieren.

Diese Resultate wurden in gleicher Weise erhalten, gleic gültig, ob destillierter, besonders gereinigter Phosphor oder käu licher weißer Stangenphosphor zur Herstellung der Lösung angewandt wurde. Es scheint demnach, daß der Äther imstan ist, den Verlauf der Reduktion stark zu beeinflussen. Es i nicht ausgeschlossen, daß irgendwelche Verunreinigungen, d auch durch Destillieren nicht zu entfernen sind, für diese Wi kungen des Äthers verantwortlich zu machen sind. Durch die Auffassung ließe es sich erklären, daß sowohl käuflicher Äth als auch Präparate, die längere Zeit gestanden haben, für d Herstellung von Phosphorgoldhydrosolen vielfach unbrauchb sind[13]).

Bei Benutzung genügend reiner Reagenzien, vor alle frisch destillierten reinen Äthers, sind jedoch die Mengen nic reduzierter Goldverbindungen so gering, daß man im allgemeine keine Rücksicht auf sie zu nehmen braucht. Muß man fü einen besonderen Zweck auf vollkommene Reduktion der Phos phorgoldhydrosole Wert legen, so kann man an Stelle der äthe rischen Phosphorlösung in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Phos phor verwenden; die damit erhaltenen Hydrosole sind dann mi wenigen Tropfen einer verdünnten Formollösung (vgl. S. 40 leicht zu Ende zu reduzieren.

---

[12]) Waschen und Destillieren des zur Herstellung der Phosphorlösunge angewandten Äthers setzte die Empfindlichkeit der mit ihm hergestellte Hydrosole gegen Ammoniak zwar stark herab, war aber nicht imstande, di Reduktion vollkommen zu Ende gelangen zu lassen.

[13]) Auch auf die Reduktionsgeschwindigkeit bei der Darstellung vo Formolgold wirkt Anwesenheit von selbst reinem Äther stark hemmenc Es scheint, als ob er die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen herabsetz (vergl. *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 366 [1924]). Auf den relati trägen Verlauf der Reduktion von Goldchlorid durch Phosphor bei Ver wendung von Äther gegenüber anderen Lösungsmitteln macht auch *v. Wei marn* aufmerksam (Koll Zeitschr. **33**, 74—81 (1923).

Kapitel 7.

Reduktion mit gasförmigem Kohlenoxyd (Au_{Do}).

Zu reinen Goldhydrosolen mit annähernd reproduzierbaren Eigenschaften führt auch eine Methode von *Donau*[1]), der verdünnte Goldsalzlösungen mittels gasförmigen Kohlenmonoxydes reduziert.

Die Konzentration der Goldlösungen schwankt zwischen 0,002 und 0,05 % Gold.

Das Kohlenoxyd, aus Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt, wurde einmal für sich, ein anderes Mal samt der mitentstehenden Kohlensäure in einem Gasometer aufgefangen und daraus, nur eine Waschflasche mit Wasser durchlaufend, mittels einer Kapillare in die Goldlösung eingeleitet. Dabei zeigte sich, daß der Kohlensäure keine Rolle bei der Bildung der kolloiden Goldlösung zukommt[2]), welche sich auch nach dem Verjagen aller gasförmigen Bestandteile nicht ändert. Das Einleiten des Kohlenoxydes kann sowohl in der Kälte als auch in der Wärme erfolgen. Anfangs bleibt die Lösung farblos, doch tritt schon nach 2—3 Minuten schwache Rot-, mitunter Violettfärbung ein, bis sich nach längerem Einleiten Purpurfärbung zeigt Die Reaktion ist als beendet zu betrachten, wenn zwei aufeinander folgende elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen dasselbe Resultat ergeben. Daß die Reaktion eine vollständige ist, kann man daraus ersehen, daß das eingeengte Filtrat einer durch Salzsäure gefällten kolloiden Goldlösung selbst mit den empfindlichsten Reagenzien kein Gold mehr anzeigt und verdampft keinen Rückstand hinterläßt.

Man kann auf die eben beschriebene Art beliebig große Mengen kolloider Lösung auf einmal darstellen, wenn das Einleiten des Kohlenoxydes lange genug währt. So wurde beispielsweise wiederholt 1 l Lösung mit 0,002 % Goldgehalt durch

---

[1]) *Donau*, Monatshefte f Chemie 26, 525—530 (1905).

[2]) Es ist demnach vorteilhaft, obiges Gasgemisch beizubehalten, weil das verdünnte Kohlenoxyd im allgemeinen schönere Lösungen erzeugt.

ungefähr zweistündiges Einleiten von Kohlenoxyd in den kolloiden Zustand übergeführt.

„Die Farbe der Lösung ist bei geringen Konzentrationen (ungefähr 0,002% Goldgehalt) hellrot, etwa wie die einer sauren Lackmuslösung, ohne Trübung bei auffallendem Lichte. Lösungen mit größerem Goldgehalt (ca. 0,05%) sind dunkelrot, von oben betrachtet trüb und bleiben dies auch beim Verdünnen. Die Haltbarkeit scheint unbegrenzt zu sein, sofern die Lösung vor dem Eindringen von Elektrolyten bewahrt wird.

Kochen in reiner Atmosphäre oder im Vakuum bringt weder Farbenumschlag noch Fällung hervor.

So ließen sich 50 ccm einer 0,005%igen Goldlösung im Vakuum bis auf $^1/_{80}$ des ursprünglichen Volumens einkochen, ehe Entfärbung unter gleichzeitiger Fällung eintrat."

Das nach Donau hergestellte kolloide Gold ist im Gegensatz zum Formolgold und zu *Zsigmondys* Phosphorgold sauer und zeigt gegenüber Eiweißkörpern charakteristische Reaktionen, die auf seinem Gehalt an Wasserstoffionen beruhen. (Vgl. dazu die Besprechung der „Umschlagszahlen" Kap. 34.)

Kapitel 8.

Andere Reduktionsmethoden.

Nach *Donau*[1]) entsteht kolloides Gold auch durch Einwirkung einer Wasserstofflamme auf eine Lösung von Goldchlorid. An den Stellen, an denen diese die Oberfläche der Lösung berührt, zeigt sich eine Rotfärbung; nach *Halte* und *Pribram*[2]) entstehen dabei niedere Oxyde des Stickstoffes, die sich an der Reduktion beteiligen.

Eine ziemlich konzentrierte rote Goldlösung erhielt *Blake*[3]), indem er in acetylenhaltiges Wasser, dem etwas Äther beigegeben war, eine ätherische Lösung von Goldchlorid goß, „die erhaltene granatrote kolloide Goldlösung ist sehr stabil, ob-

---

[1]) *Donau*, Monatshefte der Chemie **34**, 335 (1913)

[2]) *Halte* u. *Pribram*, Ber **47**, 1398 (1914).

[3]) *Blake*, Am. Journ. of Science vol. 166 4. Sec Vol **16**, 381 ff. (1903).

gleich sie ziemlich stark sauer ist. Sie erscheint im gewöhnlichen Licht kaum getrübt, zeigt aber den Tyndalleffekt".

Durch Reduktion sehr verdünnter Goldlösungen mittels Äthyl- und Methylalkohols erhielt *Vanino*[4]) rosa- bis rubinrote Hydrosole von guter Beständigkeit[5]). Auch durch Anwendung ätherischer Öle stellte er rote kolloide Goldlösungen her.

Von *Gutbier* wurden zur Darstellung von Goldhydrosolen Hydrazinhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat[6]) und Phenylhydrazinchlorhydrat[7]) als Reduktionsmittel angewandt.

Mit Hydrazinhydrat entstanden in der Kälte bei genau neutraler Lösung nach vorsichtigem Zusatz des Reduktionsmittels tiefblaue Hydrosole, die stark an Indigo erinnern. Diese enthalten jedoch nicht unbeträchtliche Mengen Goldoxydul in kolloider Lösung (vgl. dazu Kap. 28). In verdünnteren Lösungen und beim Erwärmen während der Darstellung wurden jedoch auch rote kolloide Lösungen gewonnen.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat in verdünnter wäßriger Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten neutralen Goldchloridlösungen ebenfalls ein blaues Hydrosol erhalten, „welches sich — auf diese Weise dargestellt — in allen seinen Eigenschaften genau so verhält wie das mittels Hydrazinhydrat gewonnene Goldsol".

Bei weitgehender Verdünnung und beim Arbeiten bei höherer Temperatur entstanden jedoch rote Hydrosole[8]).

Für den Zerteilungsgrad der mittels Hydroxylaminchlorhydrat hergestellten Hydrosole ist der Gehalt an Alkali von Bedeutung. *Reitstötter*[9]) fand, daß man in saurer Lösung Hydrosole erhielt, die bei gewöhnlicher Temperatur trübe blau waren

---

[4]) *Vanino*, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 38, 463—66 (1905).

[5]) Bei höheren Konzentrationen der angewandten Goldchloridlösung kann man auch grüne, sehr grobe Hydrosole erhalten, vergl. z. B. *Ostwald*, Kleines Praktikum der Kolloidchemie S. 8 (1920). In diesem Falle liegen wohl grobe Suspensionen vor.

[6]) *Gutbier*, Zeitschr f. anorg. Chemie 31, 448—450 (1902).

[7]) *Gutbier*, Zeitschr f. anorg. Chemie 32, 347—356 (1902).

[8]) Vergl. auch *Zsigmondy*, Lieb. Ann. 301, 30 (1898).

[9]) *Reitstötter*, Inaug.-Diss. Göttingen 1917.

und auch beim Kochen sich wenig änderten. Zusatz von Alkalikarbonat bewirkte, daß die ursprünglich bei gewohnlicher Temperatur entstehenden Systeme beim Kochen je nach der Menge des zugesetzten Alkalis mehr oder weniger rot wurden.

Mittels Phenylhydrazinchlorhydrat erhielt *Gutbier*[10]) je nach den Konzentrationen des Goldsalzes bzw. des Reduktionsmittels blaue bis rote Hydrosole.

Schließlich wurden von verschiedenen Forschern als Reduktionsmittel auch Stoffe angewandt, die entweder selbst Schutzkolloide sind oder aus denen solche während der Darstellung der Hydrosole entstehen. Auf derartige Darstellungsmethoden, ebenso wie auf jene, bei denen während der Darstellung ein anderes Kolloid, wie z. B. Kieselsäure, hinzugefügt wird, ist in einem späteren Teil der vorliegenden Schrift eingegangen (vgl. Kap. 37).

[10]) *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 112—114 (1904).

b) Das Keimverfahren zur Darstellung von Goldhydrosolen.

Kapitel 9.

Einleitung.

Werden einem goldhaltigen Reduktionsgemisch Keime in Form bereits gebildeter amikroskopischer Goldkriställchen hinzugefügt, so scheidet sich an diesen das durch die Reduktion entstehende Gold ab. Die Keime wachsen dabei heran, bis der vorhandene Vorrat an Gold erschöpft ist.

Die Anwendung von Keimen zur Darstellung von Goldhydrosolen, die „Keimmethode“[1]) gewährt eine Reihe grundlegender Vorteile.

1. Das Verfahren gestattet es, bei der Darstellung kolloider Goldlösungen alle Einflüsse auszuschalten, die infolge einer starken Herabdrückung der spontanen Keimbildung (vgl. Kap. 16) zur Entstehung grobteiliger Hydrosole führen.

2. Durch Anwendung bestimmter Mengen von Keimen wird es möglich, Hydrosole bestimmten, beliebig zu wählenden Zerteilungsgrades herzustellen.

3. Heranwachsenlassen von amikroskopischen Teilchen als Keime in goldhaltigen Reduktionsgemischen ermöglicht ihre ultramikroskopische Auszählung und somit die Bestimmung ihrer Größe.

Entsprechend den verschiedenen Zwecken, denen die Keimmethode dient, wendet man sie in verschiedenen Modifikationen an. Handelt es sich nur darum, die Nachteile, die sich aus einer zu geringen spontanen Keimbildung ergeben, auszugleichen, so fügt man entweder dem Reduktionsgemisch von vornherein Keime hinzu oder gibt diese gleichzeitig mit dem Reduktionsmittel zu der Lösung des Goldsalzes.

---

[1]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. phys. Chemie 56, 65 (1906) und Lehrbuch der Kolloidchemie, 3. u. 4. Aufl., S. 155 ff.

Kapitel 10.

Darstellung von Formolgoldhydrosolen (Au_F) unter Anwendun von Keimen.

Verfährt man im allgemeinen nach dem gewöhnliche Formolverfahren, setzt jedoch dem Reduktionsgemisch Kein hinzu, so kann man nach kurzer Zeit prächtige rote Gol hydrosole erhalten, auch bei Spuren von Verunreinigungen. A „Keimlösung" benutzt man ein sehr feinteiliges Goldhydroso am besten das Phosphorgold (Au) vgl. Kap. 6). Von diese Hydrosol gibt man eine gewisse Menge zu dem abgemessene Formolquantum, das man zur Reduktion den 120 ccm der vo bereiteten kochenden alkalihaltigen Goldchloridlösungen hinzu fügt (vgl. Kap. 5 *a*). Das Keimhydrosol wird mit dem Form durch Schwenken des Meßzylinders gut vermischt. Die Mischun wird dann schnell und in einer einzigen Portion zu der Lösun hinzugeschüttet. Im übrigen verfährt man genau so, wie es be der Herstellung des Formolgoldes ohne Keime beschrieben wurde

Um die nötige Menge Keimlösung für die Darstellun hochroter Goldhydrosole zu ermitteln, stellt man einige Vor versuche an. Man benutzt zur Herstellung von je einer Fraktio des Goldhydrosols zunächst einmal 0,1 ccm Keimlösung und ein mal 3 ccm derselben und beobachtet das Resultat. Wurden mi 0,1 ccm der Keimlösung sehr trübe violette oder blau gefärbte Präparate erhalten und mit 3,0 ccm Keimlösung hochrote Hydro sole, die in der Aufsicht ebenso wie in der Durchsicht klar er scheinen und mit hindurchgesandtem, durch eine Linse ge sammeltem Licht der Sonne oder einer Bogenlampe nur einen schwachen, wenig leuchtenden Kegel ergeben, so liegt die Keim menge zur Darstellung hochroter Formolgoldhydosole mittlerer Teilchengröße zwischen diesen beiden Werten. Weitere Versuche innerhalb dieser Grenzen ergeben dann die Menge Keimlösung, die nötig ist zur Erzielung der jeweils gewünschten Feinheit.

Kapitel 11.

Formolgoldhydrosole von beliebigem Zerteilungsgrad

Durch Variation der Menge angewandter „Keimlösung" unter gleichzeitiger Kontrolle durch das Ultramikroskop hat man es in der Hand, mittels des Keimverfahrens Formolgoldhydrosole mit beliebiger Teilchengröße zu erhalten.

Voraussetzung dafür ist jedoch, daß während des Heranwachsens der Keime sich keine neuen Wachstumszentren bilden, die ihrerseits heranwachsen. Die Folge würde die Bildung eines ungleichteiligen Hydrosols sein, dessen Teilchengröße nicht mit Bestimmtheit reguliert werden kann.

Die spontane Keimbildung muß also in solchen Fällen sehr gering sein. Dies ist leicht zu erreichen durch passende Auswahl des Wassers. Die Eignung eines Wassers für die Keimmethode prüft man zweckmäßig, indem man damit ein Formolgoldhydrosol ohne Keime herzustellen versucht. Ergeben sich dabei in kurzer Zeit sehr klare hochrote Lösungen, so ist das Wasser zur Herstellung von Hydrosolen bestimmter Teilchengröße nicht geeignet[1]). In den weitaus meisten Fällen wird jedoch das destillierte Wasser ohne Anwendung von Keimen in der Aufsicht trübe rote oder auch violette bis blaue Hydrosole oder gar absetzende Suspensionen bilden, oder die Zeit bis zum Auftreten schnell heranwachsender Keime ist lang. Für die Keimmethode ist solches Wasser fast stets sehr geeignet[2]).

Die Keimmethode in der beschriebenen Ausführung ermöglicht es, hochrote Formolgoldhydrosole verschiedenen Zerteilungsgrades mit fast jeder Art destillierten Wassers herzu-

---

[1]) Über eine Möglichkeit, auch solches Wasser für die Keimmethode brauchbar zu machen, vergl. Kapitel 16.

[2]) Gelegentlich kann das Wasser Verunreinigungen enthalten, die entweder infolge ihrer Menge das Hydrosol koagulieren oder die, obwohl nur in Spuren anwesend, das Wachstum der Keime hindern (z. B. Schwefelwasserstoff). In diesen sehr seltenen Fällen gelingt es auch nach dem Keimverfahren nicht, brauchbare Hydrosole herzustellen. Man muß in solchem Falle von anderem Wasser ausgehen.

stellen, die den meisten praktischen Anforderungen in jeder Hinsicht weitgehend genügen. Ganz nach Wunsch kann man vollkommen klare oder mehr oder weniger getrübte Hydrosole herstellen und den Zerteilungsgrad fast nach Belieben variieren.

Das Verhalten der unter Anwendung von Keimen hergestellten Formolgoldhydrosole ist in jeder Beziehung dasselbe, wie bei den entsprechenden ohne Keime hergestellten kolloiden Lösungen, vorausgesetzt, daß man Hydrosole desselben Zerteilungsgrades vergleicht.

Kapitel 12.

Bestimmung der Keimzahl.

Auch mit anderen Reduktionsmitteln als Formol gelang es, unter Anwendung von Keimen weitgehend gleichteilige Hydrosole beliebiger Teilchengrößen zu erhalten. Die diesbezüglichen Verfahren wurden entwickelt im Anschluß an Untersuchungen über die Größenbestimmung der in der Keimflüssigkeit enthaltenen Ultramikronen. Dazu wiederum ist die Ermittlung der Keimzahl notwendig[1]). Diese beruht auf Auszählung der in einem Reduktionsgemisch zu Submikronen herangewachsenen amikroskopischen Goldteilchen und auf der Voraussetzung, daß alle zugesetzten Goldteilchen der Keimflüssigkeit zu sichtbaren Submikronen heranwachsen, und daß keine Submikronen während der Dauer der Reduktion durch spontane Keimbildung entstehen oder nur so wenige, daß sie bei der Bestimmung der Teilchenzahl nicht in Betracht kommen.

Ist diese Bedingung erfüllt, so muß die Zahl der in der fertigen kolloiden Goldlösung enthaltenen Goldteilchen proportional der zugesetzten Keimmenge sein. Findet man wesentliche Abweichungen, so sind die Voraussetzungen nicht erfüllt.

Nun kann die spontane Keimbildung meist nicht ganz unterdrückt werden, und es handelt sich, um gute Resultate zu erhalten, darum, die Verhältnisse so zu wählen, daß die Re-

1) *Zsigmondy*, Lehrbuch der Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 15.

duktion vollendet ist, ehe jene merklich wird. Auf zwei Wegen kann das Ziel erreicht werden: 1. durch Verzögerung und starkes Herabdrücken der spontanen Keimbildung, 2. bei schnell verlaufender Reduktion durch Wahl von Verhältnissen, bei welchen der Goldvorrat durch rapides Wachstum der Keime erschöpft wird, ehe es zur spontanen Bildung einer merklichen Keimzahl kommt.

Die Keimbildung kann bei der Formolmethode herabgesetzt oder fast unterdrückt werden durch manche Stoffe, wie Ammoniak, Ferro- und Ferricyankalium, ohne daß das Wachstum wesentlich gestört wird.

Diesen Weg hat *Hiege*[2]) beschritten und sehr gute Proportionalität zwischen zugesetzter Keimmenge und der ausgezählten Submikronenzahl erhalten (vgl. Fig 3 S. 81)[3]).

Die aus den Auszählungen und dem bekannten Goldgehalt der Keimlösung berechnete Lineardimension der Goldteilchen in der Keimlösung war in diesem Falle 3,15 $\mu\mu$. Schon früher waren für Keimlösungen, die mittels ätherischer Phosphorlösung hergestellt waren, Werte gefunden worden, welche zwischen 1,7 und 6 $\mu\mu$ lagen[4]).

Ein weiterer Weg zur Erreichung der Proportionalität zwischen hinzugesetzter Keimmenge und der Zahl der ultramikroskopisch auszählbaren Teilchen bietet sich in der großen Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen in weitgehend gereinigtem Wasser. Man verwendet dazu Reduktionsmittel, die selbst eine kleine Keimzahl erzeugen und die das Wachstum der hinzugefügten Keime so stark fördern, daß der Goldvorrat durch dieses erschöpft ist, ehe die spontane Keimbildung sich merklich auswirkt. Als besonders geeignet bewährten sich hierfür Hydroxylamin, Hydrazin und Wasserstoffsuperoxyd.

Die mittels dieser Reduktionsmittel hergestellten Hydrosole sind nicht nur bestens geeignet, für die Ermittlung der Teilchengrößen in Systemen mit amikroskopischen Goldpartikeln, sondern sie sind durch passende Wahl der angewandten Keimmengen

---

[2]) *K. Hiege*, Inaug.-Diss. Göttingen 1914.

[3]) Vergl. *R. Zsigmondy*, Zeitschr. f. anorg. Chemie 99, 111 (1917).

[4]) *R. Zsigmondy*, Zeitschr. phys. Chemie 56, 76 (1906).

auch leicht in willkürlich zu wählenden Zerteilungsgraden darzustellen. Vor allem gelingt es in diesen Fällen auch, grobkörnige praktisch gleichteilige Hydrosole mit Sicherheit zu gewinnen, was mit der Formolmethode nicht immer möglich ist.

Kapitel 13.

Reduktion mit Hydroxylamin

Bei Anwendung sehr reinen Wassers (über Kaliumpermanganat destilliert und im Goldkühler kondensiert) und Goldchloridlösungen derselben Konzentration, wie sie zur Darstellung des Formolgoldhydrosoles angewandt wurden, erhält man bei der Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur ohne Alkali sehr grobe himmelblaue absetzende Suspensionen[1]), mit Alkalikarbonat meist intensiv blaue Hydrosole[2]).

Überraschend ist hier die Wirkung der Keime. Hinzufügung von 1—4 ccm eines mittels ätherischer Phosphorlösung hergestellten Hydrosols (Au_P) bewirkt die Bildung roter, sehr farbenprächtiger Hydrosole. Wenn man eine dem Chlorgehalt des Goldchlorides äquivalente Menge von Kaliumkarbonat zusetzt, kann man hochrote Farbtöne erzielen.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde ein Verfahren ausgebildet[3]), das es gestattet, gleichzeitig die Keimwirkung augenfällig zu demonstrieren, eine Reihe von Hydrosolen mit vielfach abgestuften Teilchengrößen zu gewinnen und schließlich auf sichere Weise die Größe der in einer amikroskopischen Keimlösung vorhandenen Goldamikronen zu ermitteln.

Das Verfahren, das als „Hydroxylaminmethode“ bezeichnet wird, wird folgendermaßen durchgeführt:

Lösung A. 12,5 ccm einer Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure, die 3 g Gold in 1000 ccm enthält, werden mit

---

1) *Reitstötter*, Inaug.-Diss Göttingen 1917

2) Vergl *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chemie 31, 448, 32, 348 (1902) u. Kap. 8 dieser Monographie.

3) Nach bisher unveröffentlichten Versuchen aus dem Jahre 1917.

etwa 400 ccm reinsten Wassers versetzt und nach dem Hinzufügen von 5 ccm einer Kaliumkarbonatlösung[4]) (0,18 n) auf 500 ccm verdünnt.

Lösung B. 0,27 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in reinstem Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Lösung C. 120 ccm eines nach dem Phosphorverfahren hergestellten Goldhydrosols (Au_P) werden mit reinstem Wasser auf 200 ccm verdünnt, der Goldgehalt in 200 ccm beträgt 7,5 mg.

Mit diesen Lösungen werden fünf verschiedene Hydrosole hergestellt, die sämtlich gleiche Volumina und gleichen Goldgehalt haben. (Vgl. in Tab. 2 die einzelnen Horizontalreihen.) Die Mengen der hinzugefügten Keime (vgl. Tab. 2 Spalte IV) werden so gewählt, daß nach ihrem Heranwachsen die Teilchendurchmesser in dem ersten Hydrosol doppelt so groß sind wie in der Keimlösung. Ebenso steigen in den folgenden Hydrosolen die Lineardimensionen der Teilchen derart, daß jede einzelne Lösung annähernd doppelt so große Teilchen hat, wie die jeweils vorhergehende (vgl. Tab. 2 Spalte V).

Die Mischungsverhältnisse, die zu diesen Hydrosolen führen, sind in der folgenden Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2.

I	II	III	IV	V
Bezeichnung der Hydrosole	Mischungsverhältnis			Verhältnis der Lineardimension der Teilchen in den Hydrosolen zur Lineardimension der Teilchen in der Keimlösung
	Lösung A	Lösung B	Lösung C	
Hyx 1	87,5	87,5	25	2 1
„ 2	98,4	98,4	3,12	4 · 1
„ 3	99,8	99,8	0,39	8 . 1
„ 4	100	100	0,049*)	16 . 1
„ 5	100	100	0,006*)	32 . 1

*) Selbstverständlich wird bei den kleinsten Keimmengen die Keimlösung zur bequemen Messung vorher mit Wasser verdünnt und etwas weniger von der Lösung B angewandt.

[4]) Die Karbonatlösung muß frisch bereitet sein und auch die angegebene Normalität besitzen. Alte Lösungen ebenso wie etwaige Überschüsse an Alkali führen zu Mißerfolgen bei der Herstellung der Lösungen.

Die Darstellung der Hydrosole wird bei gewöhnlicher Te
peratur vorgenommen. Man mischt zunächst die Lösungen
und C in einem geräumigen Becherglase unter gründlich
Durchschütteln. Dann fügt man langsam unter stetem U
schwenken das Reduktionsmittel anfangs tropfenweise hin
Man verwendet stets gut gereinigte Gefäße und Meßgeräte .
Jenaer Geräteglas.

Die erhaltenen kolloiden Lösungen unterscheiden sich scl
bei einfacher Betrachtung sehr voneinander.

Hyx 5 ist zumeist ein stark trübes blaues Hydrosol. Hy
ist meist bereits rot, wenn auch noch stark getrübt. Die T
bungen nehmen nach Hyx 1 zu ständig stark ab; die Fa
geht in hochrot über. Hyx 1 ist, wenn die Keimlösung genüg
feinteilig ist, hell hochrot und erscheint auch in der Aufsi
klar. Die Unterschiede sind so in die Augen springend, daß
Versuch als Vorlesungsversuch zur Demonstration der Ke
wirkung zu empfehlen ist. Man stellt dazu zum Vergle
zweckmäßig noch ein weiteres Hydrosol her, indem man ol
Zusatz von Keimen in der angegebenen Weise 100 ccm
Lösung A mit der gleichen Menge der Lösung B vermisc
Durch ultramikroskopische Auszählung eines der Hydrosole
mittlerem Zerteilungsgrad (je nach der Feinheit der Hydros
wird man Hyx 3 oder Hyx 4 wählen) ermittelt man des
Teilchengröße. Damit hat man annähernd auch die der ande
Hydrosole, da ja die Lineardimensionen der Ultramikronen
den einzelnen Hydrosolen nahezu in einem einfachen bekann
Verhältnis zueinander stehen.

Man kann die durch Auszählung gewonnenen Werte k
trollieren, indem man auf Grund einer von *Stokes*[5]) gegebe
Formel aus der Geschwindigkeit des Absetzens der Teilchen
Hyx 5 dessen Zerteilungsgrad berechnet.

Die nach diesen Methoden ermittelten Teilchengrößen
lauben infolge der einfachen Beziehungen der einzelnen Hyd
sole zueinander einen Rückschluß auf die Größe der an
wandten Keime. Nach Spalte 5 der Tabelle 2 sind die We

[5]) Vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 471, Leipzig 1923.

der etwa in Hyx 3 oder in Hyx 5 ermittelten Lineardimensionen annahernd das Achtfache bzw. Zweiunddreißigfache der Teilchendurchmesser der Keimlösungen.

Nach den vielfachen Erfahrungen, die in dem Institut für anorganische Chemie in Gottingen mit dieser Methode gemacht wurden, ergibt sich, daß sowohl die durch ultramikroskopische Auszählung als auch die durch Messen der Senkungsgeschwindigkeit erhaltenen Werte zumeist annähernd übereinstimmende Resultate für die Größe der Keime liefern.

Die nach diesem Verfahren für das mittels atherischer Phosphorlösung hergestellte Hydrosol (Au_P) ermittelten Teilchendurchmesser lagen bei den einzelnen Präparaten zwischen 1,7 und 6 $\mu\mu$.

Die Hydrosole der Hydroxylaminreihe mit ihren abgestuften bekannten Teilchengrößen haben sich bestens bewährt zur Feststellung der mittleren Porenweite von Membranfiltern[6]).

Ultramikroskopische Beobachtungen erwiesen diese Hydrosole meist als praktisch gleichteilig. Wenn man also verschiedene davon auf ein Filter gibt und feststellt, daß ein bestimmtes Hydrosol durch ein Filter hindurchgeht, während das nachst gröbere zurückgehalten wird, so kann man schließen, daß die mittlere Porenweite des Filters zwischen den Lineardimensionen dieser beiden Hydrosole liegt.

Um die Koagulation der Lösungen während der Filtration zu vermeiden, schützt man sie mit Gummiarabikum, das man in wäßriger, vorher ultrafiltrierter Lösung den einzelnen Hydrosolen beimischt, nachdem sie vorher ebenso alkalisch gemacht sind, wie es von 120 auf 200 ccm verdünnten Lösungen von Formolgold entspricht[7]).

6) *Zsigmondy* u. *Bachmann*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **103**, 1 (1918); *Zsigmondy*, Lehrbuch derKolloidchemie, 5. Aufl.

7) Zu je 100 ccm der einzelnen Hyxlösungen (vgl. Tab. 2) sind demnach folgende Mengen einer 0,18 n-Kaliumkarbonatlösung hinzuzufügen:

	Hyx 1	Hyx 2	Hyx 3	Hyx 4	Hyx 5
ccm K_2CO_3 0,18 n	0,83	0,93	1,0	1,0	1,0

Kapitel 14.

Reduktion mit Hydrazin.

Bei Reduktion saurer, neutraler oder alkalischer Gol lösungen erhält man bei gewöhnlicher Temperatur ohne A wendung von Keimen mehr oder weniger tief gefärbte, blau stark getrübte kolloide Losungen[1][2].

Zusatz von Goldkeimen bewirkt aber die Entstehung v Hydrosolen, die je nach der angewandten Keimmenge blaue b hochrote Färbungen aufweisen können.

Das Verfahren zur Darstellung solcher Hydrosole[2]) ist ga ähnlich wie die beschriebene Hydroxylaminmethode[2a]). Sie unte scheidet sich jedoch von dieser dadurch, daß man bei der R duktion mit Hydrazin in sauren Lösungen arbeitet. Die Hydr zinmethode gibt also die Möglichkeit, auch saure Goldhydroso gewünschten Zerteilungsgrades zu gewinnen, was für manc Fälle von Vorteil sein kann. Zusatz von Alkalikarbonat füh bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach Zusatz von Keim zu blauen Hydrosolen, die sich auch beim Aufkochen nur wen ändern

Man verfährt in genau gleicher Weise, ob man nun m Hydrazinhydrat oder mit Hydrazinsulfat arbeitet. Bei A wendung des Sulfates als Reduktionsmittel und reinstem Wass erhält man jedoch noch prächtigere rote[3]) Hydrosole als m dem Hydrat des Hydrazins.

Der grobe Zerteilungsgrad von Hydrosolen, die ohne Kei hergestellt wurden, zeigt, daß die spontane Keimbildung bei A wendung von Hydrazin sehr gering ist. Andererseits lehrt c

---

[1]) *Gutbier*, Zeitschr. f anorg. Chem. **32**, 348 (1902).

[2]) *Reitstötter*, Inaug.-Diss Göttingen 1917, S. 21 u. 22; *Zsigmondy Reitstotter*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **99**, 105—117 (1917).

[2a]) Die Konzentrationen der angewandten Goldchlorid- und Kali karbonatlösungen waren die gleichen, wie bei der Darstellung von A (vergl. Kap. 5). Das Reduktionsmittel wurde in etwa 0,8 %iger Lös angewandt.

[3]) Oft sogar gelbrote.

Geschwindigkeit, mit der hinzugefügte Keime heranwachsen, daß durch Hydrazinhydrat ein schnelles Teilchenwachstum bewirkt wird.

Die Proportionalität zwischen hinzugefügter Keimmenge und der Teilchenzahl in der Raumeinheit des fertigen Hydrosols ist demgemäß sowohl bei Anwendung des Hydrates als auch des Sulfats sehr gut[4])[5]). Diese beiden Reduktionsmittel sind also sehr geeignet für die Anwendung beim Keimverfahren.

Die in saurer Lösung erhaltenen Goldhydrosole sind zwar prächtig gefärbt, aber sehr empfindlich (vgl. dazu Kap. 34).

Kapitel 15.

Reduktion mit Wasserstoffperoxyd.

Von *Dorinckel*[1]) wurde das Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel für die Darstellung kolloider Goldlösungen angewandt. Dazu wurde eine verdünnte Lösung von Goldchlorid[2]) mit einigen Tropfen *Merck*schen Wasserstoffperoxydes versetzt. Nach einiger Zeit (etwa 1—3 Minuten) entstand ein weinrotes Hydrosol, das im auffallenden Lichte getrübt erschien. Die ultramikroskopische Untersuchung zeigte, daß die so gewonnenen kolloiden Lösungen sehr ungleichteilig waren. Sie enthielten alle möglichen Zwischenstufen zwischen sehr großen Teilchen und Amikronen. Bei Zusatz von Alkali entstehen jedoch selbst bei minimalen Goldkonzentrationen blaue, stark getrübten Suspensionen. Großen Einfluß auf die Her-

[4]) *Reitstötter*, Inaug.-Diss. Göttingen 1917, S. 23 u. 24.

[5]) Beim Hydrazinsulfat scheint jedoch das Vermögen zur spontanen Keimbildung relativ größer zu sein als beim Hydrazinhydrat. Wird jenes zur Reduktion benutzt, so wachsen bei Anwendung weniger Keime nicht nur diese heran, sondern es entstehen auch noch neue Wachstumszentren. Bei Anwesenheit genügender Keimmengen wirkt sich jedoch die spontane Keimbildung wegen der schnellen Erschöpfung des vorhandenen Goldvorrates nicht aus (vergl. *Reitstötter*, Inaug.-Diss. Göttingen 1917, S. 25, Tabelle X).

[1]) *Dörinckel*, Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 344 (1909).

[2]) Von einer Lösung von Goldchloridwasserstoffsäure, die 8 g Gold in 1000 ccm enthält, wurden 2 ccm auf 100 ccm mit reinstem Wasser verdünnt

stellung und die Eigenschaften des mit Wasserstoffperoxy erzeugten kolloiden Goldes hat die Anwendung von Keimen. nach der Menge der angewandten Keime erhält man in der Au sicht trüb erscheinende, jedoch auch hochrote, vollkommen kla Hydrosole.

Zusatz genügender Mengen eines Keimhydrosols laßt au bei Anwesenheit von Alkalikarbonat klare rote kolloide Gol lösungen entstehen. Bei Anwesenheit geringerer Keimmeng entstehen jedoch tief blaue Hydrosole, die aber erheblich fein sind als die in alkalischer Lösung ohne Keime mittels Wasse stoffperoxyds gewonnenen Systeme.

Die Zeit zwischen Zusatz des Reduktionsmittels u Fertigstellung des Hydrosols wird durch Anwendung v Keimen auf einige Sekunden herabgedrückt. Demnach bewir das Wasserstoffperoxyd ein schnelles Teilchenwachstu Andererseits ist die spontane Keimbildung nicht sehr groß, de bei Abwesenheit von künstlichen Keimen liegt zwischen Z fügen des Reduktionsmittels und dem Einsetzen einer mer lichen Reduktion eine ziemlich lange Zeit.

Es war demnach zu erwarten, daß in einem Reduktion gemisch, das Wasserstoffperoxyd enthält, bei Anwesenheit v Keimen im wesentlichen nur diese heranwachsen würden. sollte also möglich sein, mittels Wasserstoffperoxydes Gol hydrosole herzustellen, deren Zerteilungsgrad man etwa pr portional der Menge der angewandten Keime regeln könne.

Von *Westgren*[8]) wurde dies auch von einer gewissen g ringen Keimzahl aufwärtsgehend erreicht. Er stellte eine Rei von Hydrosolen her unter Anwendung von verschieden Mengen Keimlösung. D a b e i e r g a b s i c h, d a ß i n d e n a K e i m f l ü s s i g k e i t r e i c h e r e n H y d r o s o l e n d i e T e i c h e n z a h l d e r K e i m m e n g e n a h e z u v o l l k o m m e p r o p o r t i o n a l w a r. In den keimärmeren Hydrosolen w die Anzahl der Teilchen jedoch größer bzw. der Durchmess der Teilchen kleiner, als er der Menge der hinzugefügten Kei entsprach. *Westgren* erklärt dies dadurch, daß bei gering

---

[8]) *Arne Westgren*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **93**, 151 (1915).

Zahl der im Reduktionsgemisch vorhandenen Keime auch spontan Kristallisationszentren gebildet werden, die neben den hinzugefügten Keimen heranwachsen. Tatsächlich zeigte auch die ultramikroskopische Untersuchung dieser Hydrosole, daß in ihnen sehr feine amikroskopische Goldteilchen entstanden waren.

Auch von *Dörinckel*[1]) war bereits eine Reihe von Hydrosolen dargestellt worden unter Verwendung steigender Keimmengen. Die Proportionalität zwischen den Teilchenzahlen und den entsprechenden Mengen der zur Herstellung angewandten Keimlösung war auch hier bei den Hydrosolen mit geringer Keimzahl wesentlich weniger gut als beim Vorhandensein von mehr Keimen. Da das von *Dörinckel* verwandte Keimhydrosol anscheinend relativ grobteilig war, dürfte die Zahl der vorhandenen Keime zu gering gewesen sein, um spontane Bildung von Wachstumszentren ganz zu verhindern. Es liegt also ein ähnlicher Fall vor wie bei den von *Westgren* unter Verwendung weniger Keime hergestellten Hydrosolen.

Einen Einfluß auf die Proportionalität zwischen Keimmenge und Teilchengröße des Hydrosols hat anscheinend auch die Konzentration des Goldsalzes im Reduktionsgemisch[3a]). *Westgren*[4]) zeigte, daß in sehr verdünnten Goldchloridlösungen eine Proportionalität zwischen Keimmenge und Zerteilungsgrad der entstehenden Hydrosole nicht zu erreichen ist, während bei höherem Gehalt der Lösungen an Goldsalz die entsprechende Anzahl der hinzugefügten Keime ein nahezu ausschließliches Heranwachsen dieser Wachstumszentren bewirkt. Es scheint demnach, daß die spontane Keimbildung im vorliegenden Falle, d. h. bei der Reduktion von sehr verdünnten Goldchloridlösungen mit Wasserstoffperoxyd bei extremer Verdünnung zunimmt. *Westgren* führt diese Erscheinung auf die relativ großen Abstände der hinzugefügten Keime in verdünnten Lösungen zurück, wenn in diesen auf gleiche Goldmengen ebenso viel Keime kommen wie in den konzentrierten Systemen (s. o.).

3a) Es wurde hier mit der Goldmenge auch die Keimmenge verringert.
4) *Westgren*, Zeitschr. f. anorg. Chem. 93, 156 (1915).

Bestimmte Grenzen für das Konzentrationsgebiet der Goldchloridlösungen und für die Keimmengen, bei denen die spontane Keimbildung auszuschalten ist, konnen nicht angegeben werden, da diese Faktoren im wesentlichen von der Feinheit der jeweils angewandten Keimlösung abhängen. Einige Vorversuche geben jedoch leicht Aufschluß darüber, wie man die Verhältnisse wählen muß, um annähernde Proportionalität zwischen Keimmenge und Teilchenzahl der Hydrosole zu erreichen [5]).

Zur Gewinnung grobteiliger kolloider Goldlösungen von gewünschtem Zerteilungsgrad ist nach dem Gesagten das Wasserstoffperoxyd im Gegensatz zum Hydrazin und Hydroxylamin nicht mit Vorteil zu verwenden, da die spontane Keimbildung bei Anwesenheit spärlicher Keime noch zu stark wirkt.

Es gelingt jedoch ohne Schwierigkeit, durch das Keimverfahren mittels des Wasserstoffperoxydes Goldhydrosole mit beliebig zu regelnder Teilchengröße zu gewinnen, wenn man bei nicht zu geringer Konzentration der Goldchloridlösung die Keimmenge so groß wählt, daß nur Hydrosole mit Teilchen von etwa 100 $\mu\mu$ Durchmesser an abwärts entstehen. Bis zu diesem Wert [6]) kann man die Teilchengrößen der herzustellenden Hydrosole in der Tat entsprechenden Mengen angewandter Keimlösung mühelos regeln.

Der Mechanismus der Reduktion einer verdünnten Goldchloridlösung mittels Wasserstoffperoxyds, die zur Entstehung des Goldhydrosols führt, wurde von *Nordenson* [7]) untersucht. Da bei der Umsetzung zwischen Goldchloridchlorwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxyd gemäß der Gleichung

$$2\,HAuCl_4 + 3\,H_2O_2 = 2\,Au + 8\,HCl + 3\,O_2$$

keine Elektrolyte außer Salzsäure entstehen, konnte der Verlauf der Reaktion mittels Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Der Gang des elektrischen Leitvermögens während de

[5]) *Westgren* arbeitete mit Erfolg bei Goldkonzentrationen von etwa 10^{-5} bis 10^{-4} Mol. im Liter.

[6]) *Westgren*, Inaug.-Diss. Upsala 1915, S. 69.

[7]) *Nordenson*, Inaug.-Diss. Upsala 1914.

Darstellung des Hydrosols ist im folgenden Diagramm aufgezeichnet (Fig. 2).

Unmittelbar nach Zusatz des Reduktionsmittels steigt die Leitfähigkeit plötzlich um etwa 30 % (A—B, Fig. 2). Gleichzeitig verblaßt die gelbe Farbe der Lösung beträchtlich. Dann steigt längere Zeit hindurch das Leitvermögen nur langsam. Die Lösung weist dabei keine merkliche Änderung auf (B—C; Fig. 2). Schließlich steigt die Leitfähigkeit unter schneller Rotfärbung der Lösung plötzlich an bis zu dem Wert, den die bei vollkommen beendeter Reduktion entstandene Salzsäuremenge bestimmt (C—D; Fig. 2). Während dieser Periode er-

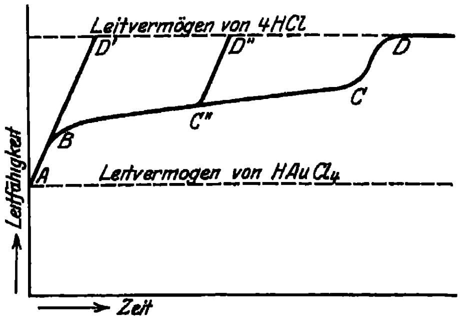


Fig. 2.

scheinen auch eine Menge im Ultramikroskop sichtbarer Teilchen, von denen während der Perioden A—B und B—C nichts bemerkt wurde.

Svedberg[8]) nimmt an, daß während der Perioden A—B etwa $^1/_8$ des gesamten Goldchlorides zu Gold reduziert wird und zu einer stark übersättigten Lösung von Gold in Wasser führt. Einfacher erscheint wohl die Auffassung, daß während dieser Periode das Goldsalz zum größten Teil bis zu niederen Oxydationsstufen, dem zwei- oder einwertigem Gold entsprechend, zum Teil vielleicht auch bis zum elementaren Gold reduziert wurde, das ja zur Entstehung einer übersättigten Lösung nur in überaus minimaler Menge anwesend zu sein braucht.

Das Kurvenstück B—C bezeichnet den Verlauf der spontanen Keimbildung. Hat diese zur Bildung einer genügenden

---

[8]) *Svedberg*, The formation of Colloids, London 1921, S. 61 f.

Menge von Wachstumszentren geführt, so wird die endgültige Reduktion ausgelöst, die nun rasch gemäß dem Kurvenstück C—D verläuft.

Die Verzögerungen des Reduktionsverlaufes nach Abschluß der Periode A—B erklärt sich demgemäß einfach aus dem Fehlen von Keimen, ohne die eine Abscheidung von Gold und somit ein Weiterschreiten der Reduktion nicht moglich ist. Die Berechtigung dieser Auffassung ergibt die Beobachtung, daß bei Anwesenheit von Keimen von Beginn der Reduktion an diese keine Verzögerung erleidet, sondern rasch gemäß der Strecke B—D′ (Fig. 2) zu Ende geht.

Ebenso sollte, falls die Erklärung der Periode D—C durch die spontane Keimbildung richtig ist, Hinzufügen einer genügenden Menge von Keimen während dieser Zeit die endgültige Reduktion im Augenblick des Zusatzes auslösen. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Zugabe von Keimen während der Periode D—C führt die Fertigstellung des Hydrosols in kurzer Zeit zu Ende (vgl. C″—D″, Fig. 2).

Das Keimverfahren unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd wurde von *Svedberg*[9]) bei seinen Bestimmungen der Diffusion in amikroskopischen Goldhydrosolen benutzt, um deren Dispersitätsgrad zu bestimmen. Eine kurze spezielle Untersuchung erwies dabei die vollkommene Brauchbarkeit des Verfahrens unter den dort vorliegenden Verhältnissen.

Desgleichen benutzte *Westgren*[10]) das Keimverfahren unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Darstellung von Hydrosolen gewünschter Teilchengrößen. Er wählte auf Grund seiner eigenen Untersuchungen (vgl. S. 70) die Verhältnisse derart, daß zwischen Keimmengen und Teilchenzahl in einem bestimmten Volumen der Goldhydrosole gute Proportionalität bestand. Diese Hydrosole leisteten ihm bei der Bestimmung der *Avogadro*schen Konstante und damit zusammenhängender Fragen (Eigenbewegung, Fallgeschwindigkeit, Sedimentationsgleichgewicht in Goldhydrosolen) gute Dienste.

---

[9]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 88.
[10]) *Westgren*, Inaug.-Diss. Upsala 1915 S. 66

Das Wasserstoffperoxyd hat als Reduktionsmittel den Vorzug, daß es einerseits gestattet, Goldhydrosole mit innerhalb gewisser Grenzen beliebig bestimmbarer Teilchengroßen herzustellen, ohne daß andererseits bei der Reduktion störende Nebenprodukte etwa elektrolytartiger Natur entstehen. Wo man den Einfluß derartiger Körper vermeiden muß und trotzdem Goldhydrosole definierten reproduzierbaren Zerteilungsgrades braucht, wird man mit Vorteil das Keimverfahren unter Anwendung von Wasserstoffperoxyd wählen.

Kapitel 16.

Einfluß von Fremdstoffen auf Keimbildung und Wachstum

Bei der Beschreibung der Formolmethode wurde ausführlich dargelegt, daß der Ausfall der Reduktion im höchsten Grade beeinflußt wird durch unkontrollierbare Verunreinigungen der Reagenzien oder des Wassers.

Es war nun von großer praktischer Wichtigkeit, die Verunreinigungen kennen zu lernen, welche die Darstellung hochroter Goldhydrosole nach dem Formolverfahren in ungünstigem oder günstigem Sinne beeinflussen. Gleichzeitig konnten durch eine solche Untersuchung theoretische Gesichtspunkte gewonnen werden.

Schon frühere Erfahrungen haben einige die Herstellung des Goldes schädigende Stoffe kennen gelehrt, so Glassubstanz, Calciumphosphat, Fette und dergleichen mehr.

Wie aus den Ausführungen des Kapitels 4 hervorgeht, kommt es für die Qualität des entstehenden Goldhydrosols hauptsächlich auf das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit zu spontanem Keimbildungsvermögen an. Da die beiden Vorgänge aber nur in speziellen Fällen voneinander zu trennen sind, so ist es zweckmäßig, zunächst von einer genauen Festlegung der Geschwindigkeit ganz abzusehen und nur den Effekt, welchen die beiden Einflüsse (Keimbildung während des ganzen Reduktionsverlaufs und mittlere Wachstumsgeschwindigkeit) hervorrufen, voneinander zu trennen, wobei wir als Maß für die Keimbildung die größere oder kleinere Zahl der während der Reduktion gebildeten Goldteilchen ansehen und ganz absehen

wollen von den hypothetischen Vorgängen, die der Bildung eines wachstumsfähigen Kristallisationszentrums vorausgehen.

Schon die Tatsache, daß durch Hinzufügen von Goldkeimen zum Reduktionsgemisch die Mehrzahl der schädigenden Einflüsse ausgeschaltet wird, läßt erkennen, daß die Fremdstoffe hauptsächlich den Vorgang der Keimbildung und nicht das Wachstum der Keime beeinflussen. Beide Einflüsse lassen sich aber unter Umständen getrennt voneinander behandeln, und mit der Feststellung derselben wurde seinerzeit Herr *K. Hiege*[1]) betraut. Als ungefähres Maß für die Schädigung der Keimbildung durch die Fremdstoffe werden wir, wie erwähnt, den Einfluß auf die Zahl der gebildeten submikroskopischen Teilchen wählen und als Maß für die Schädigung des Wachstums die Reduktionsdauer nach Eintritt der ersten Rötung oder nach Keimzusatz. *Hiege* fand nun, daß sowohl Keimbildung wie Wachstum in reinstem Wasser außerordentlich schnell verlaufen, und daß die Fremdstoffe sowohl Wachstum wie Keimbildung günstig oder ungünstig beeinflussen können. Die Einflüsse verschiedener Stoffe auf die beiden Vorgänge können aus folgender Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3.

Der Einfluß von Elektrolyten auf die Bildung der Goldkeime

	Fällungswert[1a]) Millläqu./Liter	Blaufärbung[1b]) Milliäqu./Liter	Verminderung der Teilchenzahl auf
A. Schädigung der Keimbildung			
1. Ammoniak . .			
2. Ammoniumchlorid .	27	3,8 10^{-1}	29 %
3. Ferricyankalium .	21	3,8 10^{-3}	30 %
4. Ferrocyankalium .	40	3,8 10^{-6}	

[1]) *K. Hiege*, Inaug.-Diss. Göttingen 1914 *Hiege* hat die koagulierende Wirkung der Elektrolyte in Goldhydrosolen zur Erklärung der gestörten Keimbildung herangezogen, wodurch zurzeit überflüssige Komplikationen in das die Tatsache beschreibende Bild hineingebracht werden.

[1a]) Gegenüber fertiger Goldlösung Au_F.

[1b]) Diese Bezeichnung bedeutet, daß die angeführten Stoffe in den angegebenen Konzentrationen zur Bildung blaugefärbter Hydrosole führten wenn sie von vornherein im Reduktionsgemisch vorhanden waren.

	Fällungswert [1a]) Milliäqu./Liter	Blaufärbung [1b]) Milliäqu./Liter	Verminderung der Teilchenzahl auf
B. Bei geringen Zusätzen Begünstigung der Keimbildung (oft neben reduzierender Wirkung).			
		Wirksame Menge [2]) Milliäqu./Liter	
1. Rhodankalium	35	$0{,}77 \cdot 10^{-2}$	
2. Oxalsaures Kalium	38	3,8	
3. Natriumzitrat (ohne Formol)	40	15	
4. Kongorot und Benzopurpurin		1 mg/130 ccm Lösg	

Man erkennt aus der Tabelle 3 den enormen Einfluß, den minimale Mengen von Fremdstoffen auf die Darstellung des kolloiden Goldes haben können. Eine Anzahl Elektrolyte, die sowohl schädigend wie fördernd auf die Keimzahl wirken können, sind in Tabelle 4 unter C und D angeführt.

Tabelle 4.

	Blaufärbung [1b]) Milliäquivalent/Liter	Verminderung der Teilchenzahl auf	Fällungswerte [1a]) Milliäquivalent/Liter
C			
Einfluß			
a) war schädlich:			
1. Natriumnitrat	12	25%	30
2. Natriumsulfat	12	25%	34
3. Rosanilinchlorhydrat: 0,1 mg/130 ccm Lösg.			
b) bei sehr geringen Konzentrationen günstig:			
1. Kaliumchlorid	12—14		27
Kaliumbromid und			32
-jodid starke Verzögerung d. Wachstumsgeschwindigkt.			34
2. Calciumnitrat	0,46		0,84
Strontiumnitrat	0,36		0,54
Bariumnitrat	0,28		0,22
Quecksilberchlorid	$0{,}2 \times 10^{-2}$		0,06

²) Bezieht sich auf die Elektrolytmenge, welche das Hydrosol amikroskopisch macht.

	Blaufärbung [1b]) Milliäquivalent/Liter	Verminderung der Teilchenzahl auf	Fällungswerte [1a]) Milliäquivalent/Liter
	D		
Einfluß			
a) bei sehr geringen Konzentrationen günstig:			
1. Eisennitrat .	$2{,}8\times10^{-2}$		
2 Aluminiumsulfat .	4×10^{-2}		
b) war schädlich			
Kupfersulfat . . .	$1{,}2\times10^{-2}$		$2{,}10^{-2}$
Nickelsulfat . .	$1\ \times10^{-2}$		$5{,}10^{-2}$
Kobaltsulfat	$7{,}5\times10^{-6}$		$6{,}10^{-2}$
Chromnitrat .	$8\ \times10^{-2}$		

Es muß bemerkt werden, daß *Hiege* in vielen Fällen die Teilchenzahlen der unter dem Einfluß steigender Mengen von Fremdstoffen entstehenden Goldhydrosole bestimmt hat, und bei den unter A angeführten Stoffen stets Verminderung der Teilchenzahlen, bei den unter C und D angeführten meist Verminderung, zuweilen bei kleinen Mengen von Fremdstoffen auch Vermehrung[8]) derselben gefunden hat, bei den unter B angeführten Stoffen aber eine sehr starke Vermehrung der Teilchenzahlen, fast so, als ob man Keime hinzugefügt hätte. Durch diese Stoffe wird also die spontane Keimbildung außerordentlich gefördert, durch die unter A angeführten aber in höchstem Maße geschädigt. Die erwähnte Wirkung der Stoffe B ist aber nicht ausschließlich auf ihr Reduktionsvermögen zurückzuführen, denn unter A findet sich das gleichfalls reduzierende Ferrozyankalium, das in sehr kleinen Mengen schon die Keimbildung zu unterdrücken vermag; auch andere Reduktionsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Hydroxylamin, Hydrazinhydrat vermögen trotz ihres starken Reduktionsvermögens nur wenige Keime zu bilden, sie sind aber alle dem Wachstum der einmal gebildeten Kristallkeime unschädlich, wofür wir zahlreiche Belege haben.

---

[8]) zurückzuführen auf Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit (S. 81).

Über die Wirkung des Ferricyankaliums schreibt *Hiege* folgendes:

„Das Salz weist in den Eigenschaften, die sich bei der Keimbildung äußern, große Ähnlichkeit mit Ammoniak bzw. Ammoniumchlorid auf Schon in äußerst geringer Konzentration fand eine mit steigendem Gehalt anwachsende Verzögerung der Reduktion statt, während die resultierenden Hydrosole in demselben Maße grobkörniger wurden, und ihre Farbe nicht dunkler wie bei einer Koagulation, sondern gelbrot wurde. Bei erheblichen Zusätzen von Ferrizyankalium trübt sich die Flüssigkeit etwas vor der Reduktion. Es wurden auch hier solche Mengen von Elektrolyt verwendet, daß die Flüssigkeit vollständig klar und im Ultramikroskop ohne Andeutung eines Lichtkegels blieb. Ein Bild von den obwaltenden Verhältnissen entwirft die nachstehende Tabelle 5

Tabelle 5.

Au_F + Ferricyankalium.
Zählraum · 217 μ^3, Beleuchtung Bogenlicht

Gehalt an FeK_3Cy_6		Teilchenzahl (berechn. auf ursprüngl Goldlösg. in 217 μ^3)	Dauer der Reduktion (Gesamtdauer gerechn. vom Formolzusatz an)
0	Millimol/Liter 1/3 FeK_3Cy_6	92,5	3 1/2 Minuten
$0{,}77 \times 10^{-3}$	„	45	5 „
$1{,}9 \times 10^{-2}$	„	26,5	7 „
$3{,}8 \times 10^{-3}$	„	Blaues Hydrosol	15 „
$7{,}6 \times 10^{-3}$	„	Noch farblos nach	30 „

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den bei Anwendung von Chlorammonium gemachten Erfahrungen[4]), zeigt die große Analogie zwischen Ferricyankalium und Ammoniumchlorid. Da auch hier bei höheren Konzentrationen des Elektrolyten eine Trübung auftritt, könnte man annehmen, daß nicht mehr nachweisbare Spuren derselben eine koagulierende Wirkung verbunden mit Wachstumsver-

[4]) Mit diesem Satze ist gegenüber der Darstellung *Hieges* aus stilistischen Gründen der Text etwas geändert.

minderung auf die Goldteilchen ausübten. Es müßte sich alsdann ein derartiger Einfluß auch bei Keimzusatz bemerkbar machen. Tatsächlich ist dies jedoch nicht der Fall, wie die folgenden Versuche lehren werden. Es wurden in das Goldsalzkaliumkarbonatgemisch, welches $7,6 \times 10^{-8}$ Millimol im Liter $^1/_8$ FeK_3Cy_6 — entsprechend 0.1 ccm einer $^1/_{100}$ Normallösung — auf 130 ccm Flüssigkeit enthielt, kurz vor der Reduktion Keime eingeführt. Während ohne Keimzusatz die Flüssigkeit auf dem Wasserbade in 30 Minuten noch farblos war, färbte sie sich bei Anwesenheit von Keimen innerhalb kurzer Zeit rot. Die Goldteilchen wuchsen ungestört heran, denn eine Auszählung ergab, daß die Anzahl der entstandenen Teilchen proportional war der zugesetzten Menge. Ein irgendwie die Keimzahl schädigender Einfluß konnte daher von seiten des Ferrizyankaliums, wenigstens in dieser Konzentration, nicht stattgefunden haben. Einige Versuchsergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt.

Tabelle 6.

Reduktionsgemisch + $7,6 \times 10^{-8}$ Millimol/Liter $^1/_8$ FeK_3Cy_6 + Keime. Zählraum 217 μ^3; Beleuchtung: Bogenlicht

Gehalt an Keimflüssigkeit	Dauer des Heranwachsens	Teilchenzahl (berechn. auf die Goldlösg. in 217 μ^3)
1 ccm	$1^3/_4$ Minuten	192
0,5 „	3 „	99
0,25 „	5 „	48,5
0,1 „	$12^1/_2$ „	21

Tragen wir auf der Ordinatenachse eines rechtwinkeligen Koordinatensystems die Anzahl der Submikronen in 217 μ^3, auf der Abszissenachse die zugesetzte Menge Keimflüssigkeit auf, so ergibt sich die folgende Figur 3."

Über die Versuche, den Einfluß der Schutzkolloide und kolloiden Oxyde auf den Reduktionsverlauf mit Formol läßt sich bei der großen Komplikation der Systeme wenig Allgemeines sagen. Nur Gummi arabicum und Stärke vermehrten stets die Teilchenzahl, und bewirkten keine merkliche Verzögerung der

Reduktion, die übrigen zeigten meist Verminderung der Teilchenzahlen bei höherer Konzentration (gleichgültig ob Schutzkolloide oder kolloide Oxyde wie Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsaure, Zinnsäure), öfter in gewissen Konzentrationen eine Vermehrung derselben. Die meisten verzogern sehr stark das Teilchenwachstum, viele bedingen über gewisse Konzentrationsgebiete, andere überhaupt Blaufärbung des Goldsols. Sowohl Verzögerung wie Blaufärbung sind auf unregelmäßiges Wachstum der mit Schutzkolloid teilweise bedeckten Goldkeime zurückzuführen. (Näheres Kap. 24, ferner *Joël,* Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig 1925.)

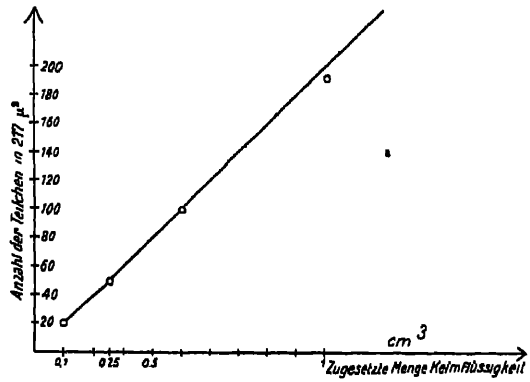


Fig. 8.

J. Reitstötter [5]), der unter ganz anderen Verhältnissen, nämlich in schwach saurer, fast neutraler Lösung und mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur gearbeitet hat, konnte im allgemeinen auch unter diesen Verhältnissen die Ergebnisse *Hieges* bestätigen, wenn sich auch einzelne Besonderheiten zeigten, die auf chemische Reaktionen zurückzuführen sind, von denen wir aber hier absehen wollen, so die Sulfidbildung bei Schwefelwasserstoff.

Eine Vermehrung der Teilchenzahlen, die u. a. im Zusammenhang steht mit starker Verzögerung des Teilchenwachstums, wurde insbesondere bei Jodkalium, Rhodankalium und

[5]) *Reitstötter,* Inaug.-Diss. Göttingen 1917.

saurem Natriumzitrat beobachtet, diese Verzögerung ist eingetreten trotz der durch die Reduktionsmittel herbeigeführten Erhöhung der spontanen Keimbildung.

Interessant sind die Versuche, die *Reitstotter* mit einigen Schutzkolloiden angestellt hat. Dieselben verzögerten die Reduktion wie bei *Hieges* Versuchen, ebenso auch das Wachstum der hinzugefügten Keime, diese wuchsen aber nicht (wie bei fehlenden Schutzkolloiden) in normaler Weise heran, ein hellrotes Hydrosol bildend, sondern stets unregelmäßig, so daß blaue Hydrosole gebildet wurden.

Diese Beobachtung erklärt sich leicht, wenn man die in den Kap. 31 u. 32 mitgeteilte Vorstellung annimmt, daß die Schutzkolloide nicht eine homogene Hülle um die Goldteilchen bilden, sondern dieselben nur an einzelnen Stellen bedecken. Die von Schutzkolloid (Gelatine, Natrium-Oleat) bedeckten Teile der Oberfläche der Goldkeime sind offenbar gegen das Anlagern der Goldatome geschützt, so daß unregelmaßige, nicht mehr massiv erfüllte, kristalline Gebilde (Sternchen, Dendriten usw.) entstehen.

Betrachten wir alle oben angeführten Ergebnisse, so wird die Empfindlichkeit der Formolmethode gegen Spuren von Verunreinigungen ohne weiteres begreiflich.

Es gibt viel mehr Stoffe, die die Keimzahl herabsetzen, als solche, die sie erhöhen, und so wird man unter den Verunreinigungen der Reagenzien und des destillierten Wassers häufiger solche antreffen, die auf die Herstellung hochroter Goldlösungen schädlich als solche, die fördernd wirken.

Sowohl durch Schädigung des Keimvermögens (NH_3, K_3FeCy_6 usw.) wie durch die des Wachstums der Keime (S, SH_2, KJ, Seifen, Öle usw.) kann die Reduktion der Goldsalze mit Formaldehyd teilweise oder ganz unterbrochen werden. Im ersten Fall entstehen, falls überhaupt Reduktion eintritt, sehr grobteilige, im letzten recht feinteilige Hydrosole.

III. ALLGEMEINES ÜBER DIE KONDENSATIONS-METHODEN.

Kapitel 17.

Theoretisches über die spontane Keimbildung.

Über die Vorgänge bei der Entstehung der wachstumsfähigen Kristallisationszentren, die Ursachen ihrer Beeinflussung durch Fremdstoffe lassen sich zurzeit nur Hypothesen aufstellen, und eine wirkliche Erkenntnis derselben wird vielleicht erst in fernerer Zukunft gewonnen werden.

Hier wie in vielen ähnlichen Fällen wäre es besser, ein reiches Material von reproduzierbaren Tatsachen zu gewinnen und in ein System hineinzubringen, als verfrühte Hypothesen aufzustellen. Da aber bereits von einigen Forschern Vermutungen auf diesem Gebiete zum Ausdruck gebracht worden sind, so dürfen diese Dinge hier nicht mit Stillschweigen übergangen werden; wir wollen uns dabei auf Erörterung einiger prinzipieller Fragen beschränken.

Unter spontaner Keimbildung wird von *Zsigmondy* ein ganzer Komplex von Vorgängen zusammengefaßt, der im amikroskopischen Gebiet, der Beobachtung vollständig unzugänglich, verläuft und über den man sich sehr verschiedene Anschauungen bilden kann.

Die Beweise für die Bedeutung des Vorhandenseins (oder Entstehens) von Keimen für die Reduktionsvorgänge werden dadurch erbracht, daß in solchen Goldsalzlösungen, in denen bei Gegenwart von geeigneten Reduktionsmitteln überhaupt keine oder nur sehr spät eine Reduktion des Salzes zu metallischem Gold eintritt, diese sofort herbeigeführt werden kann, wenn

man eine genügende Zahl von Goldteilchen zu dem Gemisch hinzufügt[1]). — Also zweifellos wird die Reduktion durch Gegenwart von Keimen außerordentlich gefördert.

Die Versuche von *Reitstotter*, nach der Keimmethode die kleinsten Goldteilchen festzustellen, welche noch heranwachsen können, haben ihn zu kleinsten Teilchengrößen von etwa 2 $\mu\mu$ geführt. Vorher und spater waren aber nach derselben Methode gelegentlich auch etwas kleinere Dimensionen von wachstumsfähigen Keimen gefunden worden[2]). Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei systematischer Wiederholung dieser Versuche auch kleinere Goldamikronen als wachstumsfähige Keime festgestellt werden, viel kleinere werden kaum gefunden werden.

Goldteilchen, deren Lineardimension weniger als 1,5 $\mu\mu$ beträgt, sind also bisher nicht mit Sicherheit festgestellt worden, und es fragt sich, ob solche Metallteilchen mit weniger als etwa 300 Goldatomen existenzfähig und Bestandteile einer sehr homogenen kolloiden Goldlösung sein können. Wenn sie wie gewöhnliche Goldkeime wachstumsfähig wären, so müßten sie in Reduktionsgemischen heranwachsen und erkennbar sein; wie erwähnt, sind sie bisher nicht festgestellt worden.

Man kann noch die Annahme machen, daß so kleine Teilchen nicht oder nur äußerst langsam wachsen und sich dadurch der Beobachtung entziehen. Wenn das der Fall wäre, müßte doch einmal ein Hydrosol gefunden worden sein, in dem vorwiegend solche Teilchen enthalten wären. Eine derartige Gold lösung müßte sich durch hohe optische Homogenität auszeichnen aber als Keimflüssigkeit wenig wirksam oder unwirksam sein

---

[1]) Der Beweis dafür, daß wirklich die Goldkeime selbst und nicht ander Bestandteile der Goldlösung diese Wirkung ausüben, ist in *Zsigmondys* Ab handlung „Über amikroskopische Goldkeime" I, Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 1 65—76 (1906) erbracht; vergl. auch *Vanino* u. *Hartl*, Ber. d. Chem. Ges. 39 1699 (1906).

[2]) Die ersten Versuche von *Zsigmondy* (loc. cit.) führten zu Teilchen größen der Keimflüssigkeit zwischen 1,7 und 3 $\mu\mu$. Später wurden zuweile ähnliche Werte wiedergefunden. Auch andere Methoden führten zu der selben Größenordnung. *Scherrer* fand in Au_P konz nach der röntgen graphischen Methode Kristalle von 1,86 $\mu\mu$ (entsprechend 380 Atomen), au dem osmotischen Druck wurde 1,6 $\mu\mu$ berechnet bei demselben Präparat.

Würden in Goldhydrosolen Mischungen solcher Teilchen mit Keimen existieren, so müßte man mit Zunahme der Zahl der ersten und Abnahme der Zahl der letzten zu Systemen zunehmender Homogenität und abnehmender Keimwirkung gelangen. Tatsächlich hat man aber stets das Gegenteil beobachtet: Je homogener die Goldlösung, um so mehr Keime enthält sie.

Nach allem müssen wir wohl bei der Herstellung von Goldhydrosolen ein sprungweises Überschreiten des Gebietes, das zwischen einfachen Goldmolekülen und Komplexen mit mehr als etwa 300 Atomen Gold liegt, annehmen. Teilchen von zwischenliegender Größe sind nicht bekannt.

Auf die Frage, wie die ersten wachstumsfähigen Keime in einem homogenen System entstehen, wollen wir hier nicht näher eingehen; diese Frage steht in nächster Beziehung zu der Frage nach den Vorgängen bei der spontanen Kristallisation in homogenen Systemen überhaupt. Sie hat bisher eine befriedigende Lösung nicht gefunden[3]).

Man kann die *de Coppet*sche Hypothese[4]) zugrundelegen, wonach ein günstiges Zusammentreffen einer Anzahl Moleküle stattfinden muß, um den ersten wachstumsfähigen Kristall zu bilden, man kann den Vorgang in mehrere Teilvorgänge zerlegt denken und die kleinen Teilchen durch einen der Koagulation ähnlichen Prozeß sich vereinigen und dann in ein Raumgitter einordnen lassen, was vielleicht *The Svedberg* gemeint hat[5]), man kann die Annahmen von *Haber* über Häufungs- und

[3]) Man vergleiche z. B. die Ausführungen in *Ostwalds* Lehrbuch d. allgem. Chem. 2. Aufl. II, 2 S. 751 f u. bei *Tammann*, Lehrbuch der Metallographie 3. Aufl. S. 8

[4]) *Coppet*, Ann. Chim. Phys. (5) 6, 275 (1875); vergl. auch *W. Ostwalds* Lehrbuch d. allgem. Chem. 2. Aufl. II, 2 S. 752; *G. Tammann*, Lehrbuch d. Metallographie S. 8.

[5]) *The Svedberg*, The Formation of Colloids, London 1921. Den Ausführungen des bedeutenden schwedischen Forschers können wir in diesem speziellen Falle nicht beipflichten, da er Koagulation unter dem Schwellenwert der koagulierenden Elektrolyte annimmt, bei Zerteilungsgraden, von denen wir nicht wissen, ob unsere Vorstellungen über Koagulation noch anwendbar sind. Koagulation von Atomen oder Molekülen wird wohl nicht gemeint sein. Bei Schlußfolgerungen aus so komplizierten Systemen wie Lösungen von gelatinehaltigen Goldsalzen ist besondere Vorsicht geboten.

Ordnungsgeschwindigkeit[6]) heranziehen. stets wird man zu anderen Vorstellungen gelangen, die sich in diesem Gebiet nicht unmittelbar an der Erfahrung prüfen lassen. Noch großer wird die Komplikation, wenn man auch die möglichen chemischen Vorgänge in Betracht zieht und dabei, wie es *v Weimarn* tut, dispersoide Zwischenprodukte annimmt oder den „dispersoiden Parasitismus“ als wesentlich ansieht.

Derartige Vorstellungen müssen, wenn sie Wert haben sollen, eingehend begründet werden.

Wenn z. B. behauptet wird, in einer verdünnten natrium zitrathaltigen Goldchloridlosung entstände durch Hydrolyse „eine hochdisperse kolloide Lösung von entweder Goldhydroxyd oder stark basischem Goldzitrat, die durch die im Überschuß vorhandene Zitratlosung dispergiert worden ist“[7]), so hat man die Verpflichtung, diese Behauptung auch zu beweisen, widrigen falls sie als wertlos hingestellt werden muß.

Andererseits dürfen chemische Reaktionen, namentlich wenn sie die räumliche Verteilung des reduzierten Goldes be einflussen können, nicht außer acht gelassen werden. Es kann z. B. der Fall eintreten, daß bei einer chemischen Reaktion vorübergehend eine grob- oder feindisperse Goldverbindung ent steht, deren Reduktion natürlich zu anders strukturierten gröberen oder feineren Goldhydrosolen führen würde als die Reduktion in homogenen Systemen[8]); auch der Einfluß des Reduktionsmittels auf die Teilchenzahl verdient Beachtung.

---

[6]) *F. Haber*, Ber. d. Chem. Ges. **55**, 1717—1732 (1922). Um diese wert vollen Begriffe auf den vorliegenden Fall nutzbringend anwenden zu können müßte der Vorgang der Häufung näher untersucht werden: Handelt es sich bei der Häufung um Zusammentritt von Atomen samt den sie umgebenden Wasserhüllen zu Aggregaten vorübergehender Beständigkeit, oder bilden die gehäuften ungeordneten Atome ein massiv erfülltes Primärteilchen das bei weiterer Häufung mit anderen zu größeren zusammentreten kann tritt die Einordnung in ein Gitter erst ein, wenn etwa 800 Atome oder mehr zusammengetreten sind, oder schon vorher?

[7]) Vergl. *v Weimarn*, Koll. Zeitschr. **33**, 231 (1923).

[8]) Darüber ist bis jetzt wenig bekannt und darum wurde, um hypo thetische Vorstellungen zu vermeiden, auf diesen Punkt von uns bisher nicht näher eingegangen

Wir können z. B. die Frage aufwerfen, warum man bei Reduktion einer reinen verdünnten Goldchlorwasserstoffsäurelösung mit ätherischer Phosphorlösung sehr feinteilige, mit Kohlenoxyd weniger feine und mit Hydrazinsulfat sehr grobteilige Hydrosole erhält. Es ist allgemein bekannt, daß alkoholische oder ätherische Lösungen von Stoffen, die im Wasser unlöslich sind, in Wasser gebracht den gelösten Stoff ausscheiden, und daß man so zuweilen zu recht feinen Hydrosolen gelangen kann[9]). Es war also zu erwarten, daß die durch Eingießen einer reinen ätherischen Phosphorlösung in eine verdünnte Goldsalzlösung entstehenden Phosphorteilchen aktiv an der Reduktion teilnehmen würden, derart, daß jedes Phosphorteilchen Gold reduzieren würde[9a]) (etwa wie die Teilchen eines unedlen Metalles ein edles auf sich niederschlagen) und man die Möglichkeit haben könnte, besonders feinteilige Goldlösungen auf zwei verschiedenen Wegen zu erhalten. 1. Durch systematische Verringerung der Goldkonzentration bei annähernd gleichbleibender Zahl der Phosphorteilchen, 2. durch Verfeinerung des Phosphorhydrosols (durch Vermehrung der Zahl der Phosphorteilchen) bei konstant bleibendem Goldgehalt. Dieser Gedankengang lag einer Untersuchung von *Reitstötter*[10]) zugrunde. Es zeigte sich aber, daß auf keinem der beiden Wege eine wesentlich feinere Zerteilung erhalten werden konnte (die berechnete Lineardimension schwankte zwischen 2 und 3 $\mu\mu$).

Bei der ersten Untersuchungsreihe wurde die Goldkonzentration von $1{,}25 \cdot 10^{-14}$ mg/μ^3 bis 0,0625 10^{-14} mg/μ^3 also im Verhältnis 20:1 herabgesetzt. Die übrigen Verhältnisse waren bei allen Versuchen die gleichen, man kann also annehmen, daß die Zahl der Phosphorteilchen überall annähernd dieselbe war. Hätte sich das Gold auf alle Phosphorteilchen verteilt, so hätte die Zahl der entstehenden Goldteilchen überall ungefähr dieselbe bleiben müssen, und da im letzten Fall viel weniger

---

9) Beispiele: Harzlösung in Wasser, Darstellung der Mastixtrübung usw., S- u. P-Sole nach *v. Weimarn* u. a. m.

9a) Die Reduktion des Goldes durch Phosphor wurde bereits von *Faraday* festgestellt.

10) *Reitstötter*, Inaug.-Diss Göttingen 1917.

Gold vorhanden war als im ersten, die Masse der entstehenden Keime geringer sein müssen als im ersten.

Tatsächlich wurden aber bei der Reduktion der verdünnten Goldsalzlösung viel weniger Goldteilchen gefunden als im Falle der konzentrierten, woraus man schließen kann, daß ein Teil der Phosphorteilchen für die Entstehung der Keime bei starker Verdünnung des Goldsalzes unwirksam bleibt. Vgl. untenstehende Tabelle. (Tab. 7; *Reitstötter.*)

Tabelle 7.

Einfluß der Konzentration des Goldchlorids auf die Teilchengröße

Bezeichnung	Mk in mg[1])	nk[2])	mk in mg[3])	lk[4])
Au_P 15	$1,25 \times 10^{-14}$	26,0	$0,49 \times 10^{-15}$	2,9
„ 14	$0,625 \times 10^{-14}$	13,3	$0,47 \times 10^{-15}$	2,8
„ 16	$0,25 \times 10^{-14}$	6,7	$0,37 \times 10^{-15}$	2,6
„ 17	$0,125 \times 10^{-14}$	3,35	$0,37 \times 10^{-15}$	2,6
„ 18	$0,0625 \times 10^{-14}$	2,1	$0,3 \times 10^{-15}$	2,4

1) Mk bedeutet Masse des Goldes in einem μ^3.
2) nk „ Zahl der wachstumsfähigen Goldkeime pro μ^3.
3) mk „ Masse eines Einzelteilchens
4) lk „ Lineardimension des Goldteilchens in $\mu\mu$

Zu ähnlichen Resultaten führte der Versuch, die Phosphormenge zu erhöhen oder eine feinere Zerteilung des Phosphors durch Anwendung von anderen Lösungsmitteln (z. B. Äther und Methylalkohol) zu erzielen.

Daß bei Hydrazinsulfat die Zahl der Goldteilchen viel kleiner ist als bei Phosphor, könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Reaktion im homogenen System verläuft und reduzierende Kristallisationskeime hier fehlen. Daß aber Kohlenoxyd (nach *Donau*) bei der Reduktion wieder zu zahlreichen Teilchen führt, läßt sich unter diesen Gesichtspunkten nicht erklären, denn auch die letzterwähnte Reduktion verläuft (nach erfolgter Absorption des Gases) im homogenen System. Ähnliche Fragen kann man bei zahlreichen Reduktionsmitteln aufwerfen und noch viel mehr, wenn man die Wirkung anderer

Stoffe mit in Betracht zieht. Für jeden Fall Hypothesen aufzustellen, hieße die Diskussion ins Uferlose führen. Eine einfache Aufzählung der Beobachtungen und Registrierung der Tatsachen kann vielleicht später zu einem theoretisch wertvollen Ergebnis führen.

Kapitel 18.

Reduktionsgeschwindigkeit bei der Herstellung von kolloidem Gold nach der Formolmethode

Aus einer Untersuchung von *Zsigmondy* und *Reitstötter* sei folgendes mitgeteilt[1]):

Die Reduktionsgeschwindigkeit bei der Herstellung von kolloidem Gold nach dem Formolverfahren ist wie die jeder chemischen Reaktion abhängig von der Konzentration der reagierenden Bestandteile[2]), von der Temperatur und der Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen. Die letzten beeinflussen in hohem Maße die Geschwindigkeit des Vorgangs. Um die Einwirkung fremder Katalysatoren fernzuhalten, wurde nur mit reinen Reagenzien gearbeitet, und als wirksamer Katalysator wurden Goldkeime verwendet.

Die Mengenverhältnisse zwischen Wasser, Goldchlorid und Kaliumkarbonat waren bei den Hauptversuchen dieselben, wie in Kap. 5 angeführt. Zur Entfernung der störenden Kohlensäure wurde obiges Gemenge vor Zusatz von Formol aufgekocht, dann auf die Versuchstemperatur (50, 60, 70, 80 und 90° C) abgekühlt und unmittelbar hierauf das Reduktionsmittel, 5 ccm Formol mit oder ohne Goldkeime, zugefügt.

Auf die Menge des reduzierten Goldes wurde geschlossen durch Vergleich der bei der Reduktion auftretenden Farbe mit Standardlösungen, die aus hochrotem Goldhydrosol durch Verdünnung mit Wasser hergestellt waren. Wenn die Reduktion

[1]) Die betreffende Arbeit stammt aus dem Jahre 1916 und wurde infolge der Kriegsereignisse nicht zu Ende geführt. Immerhin verdienen einige Gesetzmäßigkeiten, die sich daraus ableiten lassen, bekanntgegeben zu werden.

[2]) Der Einfluß der Goldkonzentration tritt, wie wir sehen werden, ganz zurück gegenüber der „Autokatalyse".

von vornherein unter Rötung (ohne Blaufärbung) verlief, konnte der Gehalt an reduziertem Gold recht gut aus der Farbe abgeschätzt werden[3]).

Es ergab sich zunächst, daß die Reduktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt, und zwar bei Temperaturerhöhung um 10° C öfters auf das Zwei- bis Dreifache. Vermehrung des Reduktionsmittels ergab eine bedeutende Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit, ebenso das Hinzufügen von Goldkeimen zum Formaldehyd.

Wie stark die Goldkeime wirken, kann man aus Fig. 4 entnehmen. Daselbst sind als Abszissen die Zeiten in Sekunden, als Ordinaten die reduzierten Goldmengen in % der Gesamtmenge[4]) angegeben.

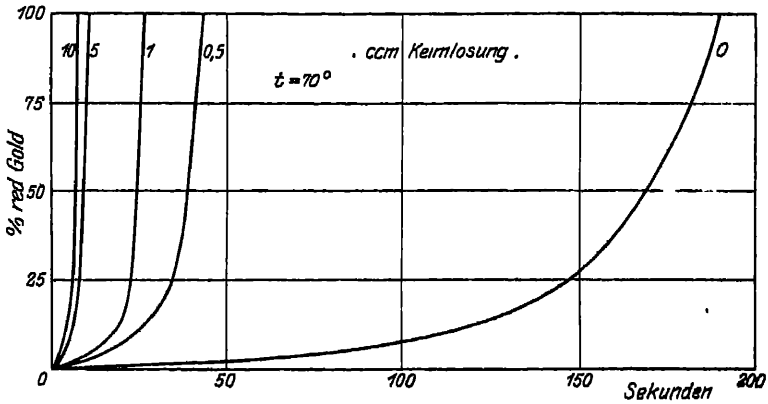


Fig. 4

Während ohne Keime längere Zeit vergeht, bis die erste Färbung bemerkbar wird, dann eine rapide Beschleunigung eintritt, die in der zweiten Hälfte des Reduktionsprozesses besonders auffällig ist, verläuft bei Zusatz von nur einem Kubik-

[3]) Das dies Verfahren erlaubt ist, geht aus den Ausführungen in Kap. 24 hervor, wonach bei Teilchengrößen zwischen 2—40 $\mu\mu$ die Farbintensität der roten Goldlösung bei gleicher Schichtdicke von dem Gehalt an reduziertem Golde, nicht aber von der Teilchengröße abhängig ist.

[4]) Gesamtmenge des zu Beginn der Reduktion als Goldsalz vorhandenen Goldes.

zentimeter Keimflüssigkeit (Au_P) der Prozeß so schnell, daß er beendet ist, bevor im ersten Falle eine Farbe auftritt.

Die Induktionsperiode der Kurve 0 ist erforderlich zur spontanen Keimbildung, setzt man Keime zu, so erfolgt das Wachstum sofort und die Reduktion geht rasch zu Ende. Alle von *Reitstötter* aufgenommenen Kurven zeigten im allgemeinen denselben Charakter wie die hier wiedergegebene

Sehr auffällig ist der rapide Verlauf der Reduktion in der zweiten Hälfte des Prozesses, der trotz der abnehmenden Konzentration an gelöstem Goldsalz und trotz der während der Reduktion erfolgenden Temperaturerniedrigung stets zu beobachten ist[5])[5a]).

Dieser Verlauf erinnert durchaus an einen autokatalytischen, und es wäre interessant zu ermitteln, worauf diese „Autokatalyse" zurückzuführen ist.

Schon das Wachstum der Keime mit seiner Vergrößerung der wirksamen Oberfläche muß zu einer Beschleunigung der Reduktion führen.

Nehmen wir an, daß der Goldkristall regelmäßig würfelförmig heranwächst mit konstanter linearer Kristallisationsgeschwindigkeit, so müßte die Masse proportional der dritten Potenz der Kantenlänge zunehmen. Die Reduktionsgeschwindigkeit würde also nach einer kubischen Gleichung

---

[5]) Auch der letzte Punkt der Kurve läßt sich recht gut erkennen. Die von der Theorie verlangte Abnahme der Geschwindigkeit gegen Ende der Reaktion macht sich nicht immer bemerkbar. Auch erfolgt in verdünnten Goldsalzlösungen die Reduktion zuweilen schneller als in konzentrierten, ein Verhalten, das noch aufzuklären ist.

[5a]) Messungen von *Björnståhl* (Phil. Mag. Vol. 42 p. 358 [1921]), der die Änderung der magnetischen Doppelbrechung während der Herstellung eines Goldhydrosols (mit H_2O_2 unter Anwendung von Keimen) verfolgte, führen anscheinend zu ähnlichen Ergebnissen für die Wachstumsgeschwindigkeit von Goldkeimen, wie sie *Reitstötter* bei Anwendung von viel Keimen fand. Da aber der Zusammenhang zwischen der Teilchengröße in Goldhydrosolen und der magnetischen Doppelbrechung nach den oben genannten Untersuchungen *Björnståhls* nicht einfacher Natur ist, kann erst eingehendere Prüfung lehren, ob diese Ähnlichkeit reproduzierbar und nicht zufälliger Natur ist.

verlaufen, deren Ableitung in einer Arbeit von *R. Zsigmondy* und *E. Hückel*[6]) mitgeteilt ist:

$$y = \frac{b}{a}\left[\left(1 + 2\frac{kt}{l_0}\right)^3 - 1\right] \qquad (1)$$

In einzelnen Fällen trifft dieser Verlauf tatsächlich annähernd zu, häufig ist aber die Geschwindigkeitszunahme be-

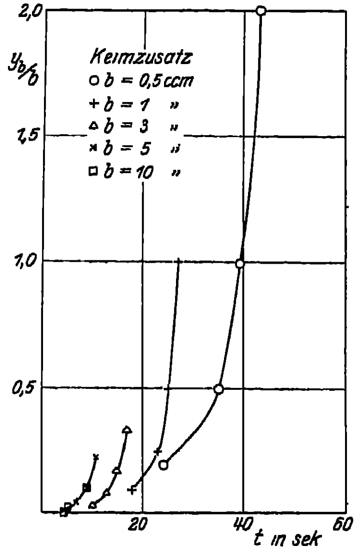


Fig. 5.

trächtlich größer. Man könnte nun annehmen, daß das Wachstum anfangs mehr linear oder lamellar und dann erst mehr nach der dritten Dimension hin erfolgt; aber wir haben bisher keine Andeutung für die Richtigkeit dieser Vorstellung gefunden. Wenn man 10 ccm Keimlösung auf die gleiche

[6]) Zeitschr. f. phys. Chemie **116**, 291—303 (1925) In der Gleichung bedeutet y den Bruchteil des zu reduzierenden Goldes, der zur Zeit t reduziert worden ist; $\frac{b}{a}$ ist das Verhältnis des Volumens der Keimlösung zum Volumen des Reduktionsgemisches (beide im ccm gleichviel Gold enthaltend); l_0 ist die Kantenlänge der als würfelförmig angesehenen Keime in cm, k die lineare Wachstumsgeschwindigkeit in cm/sec nach einer Richtung.

Menge unreduzierten Goldsalzes (gelöst in 125 ccm) wirken läßt, wie 1 ccm Keimlösung, so verteilt sich das reduzierte Gold auf zehnmal mehr Teilchen als im zweiten Falle. Würde das

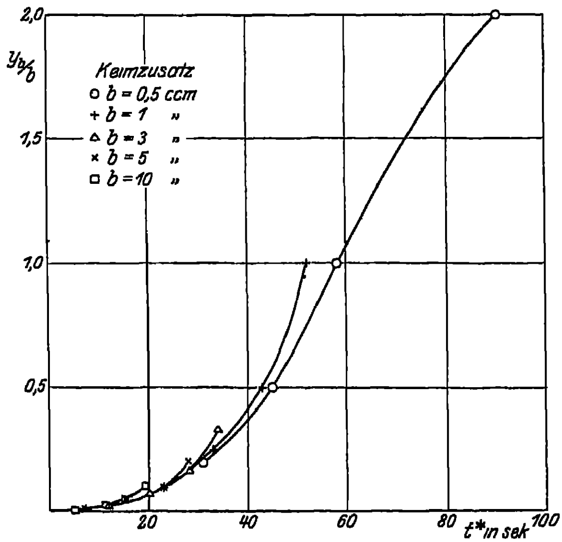


Fig. 6.

Wachstum in beiden Fällen dasselbe sein, so müßte die von 10 n Keimen zu einer bestimmten Zeit kondensierte Goldmenge

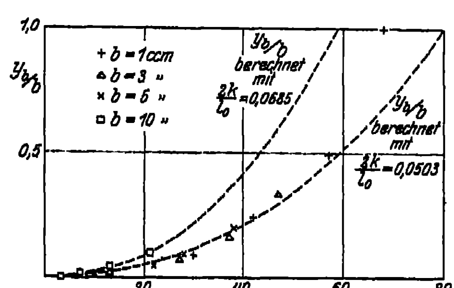


Fig. 7.

das Zehnfache von der von n-Keimen kondensierten betragen. Tatsächlich wird aber öfter bei Zusatz von 10 n Keimen in der gleichen Zeit viel mehr Gold vom Einzelteilchen kondensiert

als bei Zusatz von n Keimen (Fig. 5). In einigen Fällen bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln[7]) konnte *Reitstötter* (der obigen Gleichung entsprechend) jedoch einen normalen Verlauf annähernd verwirklichen (s. Fig. 7).

In der Arbeit von *Zsigmondy* und *Huckel* sind die erwähnten typischen Fälle in Tabellen und Figuren dargestellt. Wir entnehmen daraus die Figuren 5, 6 und 7, in welchen die Werte y_b/b dargestellt sind in Abhängigkeit von der Zeit Hierin bedeuten b die auf 125 ccm Reduktionsgemisch zugesetzten ccm Keimlösung Au_P, y_b die Menge des bei Zusatz von b ccm Keimen in der Zeit t reduzierten Goldes (als Bruchteil der Gesamtmenge). y_b/b also die auf 1 ccm Keimlösung bezogene Menge des (auf den Keimen) abgeschiedenen Goldes, die gleichzeitig ein Maß für die Massenzunahme eines einzelnen Keimes in der Zeit t gibt, falls nicht spontane Keimbildung eingetreten ist. Wie man sieht, ist diese Zunahme im Falle der Figur 7 (vorbehandelte Keime) in allen Fällen annähernd dieselbe; im Falle der Figur 5 aber bei Anwendung von mehr Keimen viel rapider als bei Anwendung von wenig Keimen.

Eine passende Vorbehandlung des Reduktionsgemisches (Überführung des Goldsalzes in Aurat durch langes Kochen) hatte einen günstigen Einfluß auf die Regelmäßigkeit des Verlaufs, so daß die Werte y_b/b für 1, 3 und 5 ccm Keimflüssigkeit sich in einer Kurve darstellen ließen, welche annähernd durch die Gleichung (1) wiedergegeben werden kann (Abb. 7).

In diesem speziellen Falle kann also ein regelmäßiges würfelförmiges (oder oktaedrisches) Wachstum der Keime mit konstanter linearer Wachstumsgeschwindigkeit angenommen werden.

Über die Ursachen der beschleunigten Reduktion bei Zusatz von vielen Keimen in Fällen, wie sie in Fig. 5 dargestellt sind, soll eine spätere eingehendere Untersuchung Aufschluß geben.

---

[7]) Längere Behandlung der Keime Au_P mit Luft zur vollständigen Oxdation des Phosphors oder Anwendung von Keimen Au_P und insbesondere längeres Kochen der Kaliumkarbonat-Goldchloridlösung.

D. STRUKTUR UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DES KOLLOIDEN GOLDES.

Kapitel 19.

Teilchengröße in kolloidem Golde.

In Goldhydrosolen wurden bisher Teilchen festgestellt, deren Durchmesser zwischen 1,6 $\mu\mu$ und etwa 100 $\mu\mu$ lagen. Innerhalb dieses Gebietes können Teilchen bis herab zu etwa 4 $\mu\mu$ unter günstigsten Bedingungen im Ultramikroskop sichtbar gemacht werden.

Durch Anwendung des Ultramikroskops wird die Bestimmung ihrer Größe auf einfache Weise möglich[1]). Ultramikronen bis zu 15 $\mu\mu$ Durchmesser herab sind im Spaltultramikroskop von *Siedentopf* und *Zsigmondy*[2]) bei Bogenlicht sichtbar; bis zu etwa 8 $\mu\mu$ herab kann ihre Anzahl durch Auszählen in dem besonders lichtstarken Immersionsultramikroskop von *Zsigmondy*[3]) bei Bogenlicht ermittelt werden.

Mit diesem Instrument können wohl Teilchen, die noch kleiner sind als 6 $\mu\mu$, unter günstigen Bedingungen (Sonnenlicht) gesehen werden, ihre unmittelbare Auszählung gelingt jedoch nur unter besonders günstigen Umständen[4]).

---

[1]) Vergl. die allgemeine Darstellung bei *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 6 u. *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide 1919 S 88—97.

[2]) *Siedentopf* u *Zsigmondy*, Drudes Ann. d. Physik (4) 10, 1—39 (1903) und vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 6.

[3]) *Zsigmondy*, Physik. Zeitschr. 14, 975—979 (1913) und Handhabung des Immersionsultramikroskops: *Zsigmondy* u. *Bachmann*, Kolloidzeitschr. 14, 283—295 (1914); vergl. auch *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 6.

[4]) *George King* (Birmingham) beobachtete bei sehr guter Dunkeladaption 1914 noch Teilchen bis 4 $\mu\mu$ herab (nicht publiziert!).

Es ist jedoch möglich, auch die Größe derart kleiner, ja sogar vollkommen amikroskopischer Teilchen auf einem einfachen Umwege zu ermitteln. Man benutzt dazu ein Keimverfahren (vgl. Kap. 12), d. h. man läßt die ultramikroskopisch schwer zu behandelnden oder gar amikroskopischen Partikeln in einem goldhaltigen Reduktionsgemisch heranwachsen, bis sie ins ultramikroskopische Gebiet hineingewachsen sind[5]).

Man beherrscht auf diese Weise mittels des Ultramikroskopes das ganze Gebiet der kolloiden Goldlösungen

Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung von Teilchengrößen kolloider Goldlösungen ergibt die Untersuchung der Niederschläge aus diesen Systemen mittels Röntgenstrahlen nach einer von *Debye* und *Scherrer*[6]) angegebenen Methode. Da aber während der Koagulation dieser Systeme und bei der Nachbehandlung (Trocknen) der Niederschläge durch Sammelkristallisation gröbere massiv erfüllte Teilchen entstehen können, als ursprünglich in der kolloiden Lösung vorhanden waren, muß man den zu untersuchenden Systemen vor der Koagulation hinreichend Schutzkolloid (vgl. Kap. 32) zusetzen, das eine zu große Annäherung der Teilchen im Koagulat verhindert. Auf diese Weise wird die Vergröberung der Teilchen vermieden; diese behalten also die gleiche Größe wie im Hydrosol, aus dem sie hervorgingen.

Von *Scherrer*[7]) wurde auf diese Weise ein schutzkolloidhaltiges kolloides Gold (Trockenpräparat) der chemischen Fabrik *von Heyden* untersucht. Die Teilchengröße wurde aus der Breite der Interferenzlinien des Röntgendiagramms zu 8,6 $\mu\mu$ gefunden; von der Firma waren 10 $\mu\mu$ angegeben worden.

Des weiteren wurde von *Scherrer*[7]) ein von *Zsigmondy* hergestelltes, hochdisperses, durch Gelatine geschütztes Gold-

[5]) Über die anzuwendende Methode, deren Voraussetzungen, Vorsichtsmaßregeln und dergl. s. vorliegende Monographie Kap. 12; daselbst auch die einschlägige Literatur.

[6]) *Debye* u. *Scherrer*, Phys. Zeitschr. 17, 277 (1916).

[7]) *Scherrer*, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Anhang zu *Zsigmondy*, Kolloidchemie 3. u. 4. Aufl. und *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 29. Siehe ferner die Monographie von *Scherrer* in dieser Sammlung.

präparat mit amikroskopischen Teilchen untersucht. „Das trockene Präparat war ein grünlich schillerndes Pulver, das sich im Wasser leicht wieder zu einem roten Hydrosol löste.“ In diesem Präparat wurde die Teilchengröße zu 1,86 $\mu\mu$ ermittelt.

Von *Zsigmondy* war der Wert 1,6 $\mu\mu$ angegeben worden. Die Übereinstimmung der Werte ist also gut.

Der von ihm angegebene Wert war durch Bestimmung des osmotischen Druckes erhalten worden. Da dieser ja bekanntlich nur von der Zahl der in der Volumeinheit vorhandenen Teilchen abhängt, unabhängig von der chemischen Natur, ist diese Methode prinzipiell sehr geeignet für eine Bestimmung der Teilchengrößen. Jedoch sind im allgemeinen die beobachteten Effekte sehr gering wegen der Größe bzw. geringen Anzahl der gewöhnlich in Goldhydrosolen anwesenden Partikeln.

Im vorliegenden Falle waren aber sowohl nach der Darstellung als auch nach dem optischen Verhalten des Hydrosols sehr kleine Teilchen zu erwarten. In der Tat war der osmotische Druck des konzentrierten Präparates gut feststellbar und ergab eine Teilchengröße von 1,6 $\mu\mu$. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem von *Scherrer* gefundenen spricht dafür, daß die stark gekochte Gelatine, die als Schutzkolloid angewandt wurde, sich nur wenig am Zustandekommen des osmotischen Druckes beteiligt hat[8]).

In Goldhydrosolen mit gröberen Teilchen kann deren Größe durch Messen ihrer Senkungsgeschwindigkeit festgestellt werden. Die Beziehung zwischen dieser Größe und dem Durchmesser der Kolloidteilchen ist gegeben durch folgende Formel von *Stokes:*

$$r^2 = \frac{9}{2} \cdot \frac{u \cdot \eta}{(\varrho - \varrho_{Fl})\, g}.$$

[8]) Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß durch wiederholtes Ultrafiltrieren und durch Waschen des Präparates mit reinstem Wasser die Hauptmenge der ursprünglich angewandten Gelatine entfernt worden und nur die am Golde adsorbierte zurückgehalten worden war. Das als Osmometermembran angewandte Kollodiumsäckchen (vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. S. 29) war zudem für Gelatine durchlässig.

Hier ist u die Geschwindigkeit des fallenden Teilchens, r sein Radius, ϱ seine Dichte, ϱ_{Fl} und η sind die Dichte und Zähigkeit der Flüssigkeit, g ist die Fallbeschleunigung durch die Erdschwere; alle Größen in c-g-s-Einheiten. Die Fallgeschwindigkeit u wird bestimmt, indem die kolloide Lösung in einen Zylinder mit Millimeterteilung gebracht wird. Beim Sinken der Teilchen bildet sich eine Trennungsfläche zwischen dem gefärbten Hydrosol und der überstehenden Flüssigkeit aus. Ihre Abwärtsbewegung, gemessen in cm/sec, drückt unmittelbar die Fallgeschwindigkeit der Teilchen aus. Durch Einsetzen dieses Wertes in obige Formel, deren andere Glieder sämtlich bekannt oder leicht zu ermitteln sind, erhält man den Radius der Kolloidteilchen. Dieses besonders von *Svedberg* und seinen Schülern benutzte Verfahren wird im Institut für anorganische Chemie in Göttingen oft angewandt zur Bestimmung der Teilchengrößen in groben Hydrosolen, die mittels der Keimmethode unter Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat hergestellt wurden (vgl. Kap. 13 S. 65). Der Vergleich der durch Messung der Fallgeschwindigkeit erhaltenen Werte mit den Ergebnissen ultramikroskopischer Messungen zeigte durchweg hinreichend gute Übereinstimmung.

Die Senkung feiner Teilchen erfolgt unter dem Einfluß der Erdbeschleunigung sehr langsam. Die Fallgeschwindigkeiten werden aber erheblich größer, wenn man das Goldhydrosol der Zentrifugalkraft aussetzt. *The Svedberg* und *Rinde*[9]) benutzten zu diesen Zwecken mit gutem Erfolge eine bei hoher Umdrehungsgeschwindigkeit erschütterungsfreie Zentrifuge, die sogenannte Ultrazentrifuge, bei der eine optische Beobachtung der darin befindlichen Präparate möglich ist. Mit Hilfe dieser Einrichtung wurden die Untersuchungszeiten erheblich abgekürzt (vgl. auch Kap. 22).

Westgren[10]) gibt eine Methode an, die Senkungsgeschwindigkeit gröberer Teilchen ultramikroskopisch unmittelbar zu

---

[9]) *Svedberg* u. *Rinde*, Journ. Amer. Soc. 46, 2677 (1924) und *Svedberg*, *Zsigmondy*-Festschrift (Koll. Zeitschr. 36) S. 53 (1925).

[10]) *Westgren*, Inaug.-Diss Upsala 1914.

bestimmen. Die Methode erfordert große Sorgfalt, gibt aber dabei gute Werte.

Auch aus der Ortsveränderung [11]) von Goldteilchen, die in einem Hydrosol der *Brown*schen Bewegung unterliegen, läßt sich ihre Größe bestimmen nach einer von *Einstein* [12]) stammenden Formel. Der zurückgelegte Weg der Teilchen, also ihre Ortsveränderung, ist unmittelbar meßbar oder kann aus dem Diffusionskoeffizienten [13]) von Goldteilchen berechnet werden. Mit diesen Methoden erhielt *Svedberg* [14]) für die Teilchengrößen von Goldhydrosolen Werte, die mit den auf andere Weise ermittelten im Einklang standen. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß man die Größe von Goldteilchen abschätzen kann durch Feststellung ihres Vermögens, durch Membranfilter [15]) bekannter Porenweite hindurchzugehen. Goldteilchen, die durch ein Filter nicht zurückgehalten werden, haben geringeren Durchmesser als dessen Poren. Es läßt sich also für solche Partikeln eine obere Teilchengröße angeben. Zumeist benutzt man allerdings die Filter nicht zur Feststellung des Zerteilungsgrades von Goldhydrosolen, da für diesen Zweck andere Methoden bessere Dienste leisten, sondern man verwendet umgekehrt Goldhydrosole mit Teilchen bekannter Größe für die Bestimmung des Porendurchmessers von Membranfilterporen (vgl. Kap. 13) [16]).

Es bestehen also eine Reihe voneinander unabhängiger Methoden, die eine Bestimmung der Teilchengröße in kolloiden Goldlösungen gestatten. Die nach diesen Verfahren erhaltenen

---

[11]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl Kap 40.

[12]) *Einstein*, Drudes Annalen der Physik (4) 21, 756—780 (1906); Zeitschr. f Elektrochemie 14, 235—239 (1908).

[13]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5 Aufl Kap 40, 42 und 43.

[14]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912.

[15]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 24.

[16]) Von *A. B Beguiristain* (Trabaj. d Labor de Invest Bioqu de la Fac. d. Cienc. de Zaragoza 1924) wurde die Möglichkeit erwogen, auf Grund einer Beziehung zwischen Lichtabsorption und Zerteilungsgrad von Goldhydrosolen deren Teilchengröße zu bestimmen Er fand indes, daß wegen zu großer Unsicherheit in der Bestimmung von Konstanten dieser Weg nicht zu brauchbaren Resultaten führte

Werte stimmen untereinander meist gut überein. Man kann sich demnach je nach den vorhandenen Bedingungen einer der angegebenen Methoden nach Wahl mit Nutzen bedienen Von diesen Verfahren ist bei sichtbaren Teilchen das ultramikroskopische am einfachsten durchzuführen und ergibt auch die genauesten Resultate.

Kapitel 20.

Die innere Struktur der Teilchen in kolloidem Golde.

Schon früher wurde die Meinung geäußert, daß eine kolloide Goldlösung eine mit winzigen hypothetischen Kriställchen durchsetzte Flüssigkeit sei[1]). Ein strenger Beweis stand zwar noch aus, aber die genannte Auffassung ermöglichte die Erklärung vieler Dinge, die sonst schwer verstandlich erschienen, unter allgemeinen Gesichtspunkten (z. B. die Auffassung über Bildung von Keimen und deren Wachstum in goldhaltigen Reduktionsgemischen).

Untersuchungen von *Scherrer*[2]) bestätigten diese Auffassung vollkommen. *Scherrer* untersuchte die Erscheinungen, die auftreten, wenn Niederschläge aus kolloiden Goldlösungen mit einem Bündel von Röntgenstrahlen bestrahlt wurden. Die abgelenkten Strahlen zeigten deutliche Interferenzen.

Die Auswertung der erhaltenen Röntgendiagramme führte zu dem Befunde, daß das Raumgitter der kolloiden Goldteilchen das gleiche ist, wie bei makroskopischen Goldkristallen. Selbst Goldteilchen von nur 1,86 $\mu\mu$ Durchmesser bildeten davon keine Ausnahme. Nach *Scherrer* erscheint dieser Befund äußerst bemerkenswert. Denn die letztgenannten sehr kleinen Goldkriställchen zählen, unter der Annahme, daß sie Würfelgestalt besitzen, nur noch 4 bis 5 Elementarbereiche längs einer Würfelkante. Eine Erklärung der „ungeheuren Stabilität einer solchen

[1]) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 137.

[2]) *Scherrer*, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Anhang zu *Zsigmondy*, Kolloidchemie 3 u. 4 Aufl

Atomanordnung, die in der Konstanz der Gitterabstande selbst bei so kleinen Teilchen sich zeigt", steht zurzeit noch aus.

Die Teilchen der kolloiden Goldlösung konnen einzeln massiv erfüllte Kriställchen (Primärteilchen)[8]) sein oder aus Aggregaten von solchen (Sekundärteilchen) bestehen.

Es sind in kolloidem Golde, sowohl in Rubingläsern als auch in Hydrosolen, ultramikroskopisch zwei Arten von Teilchen festzustellen, die sich durch ihre Farbe unterscheiden, trotzdem sie gleiche Massen haben können. Eine Art von Teilchen ist grün, die andere braun gefärbt. Es ergab sich, daß bei der Aggregation grüner Teilchen stets braune entstehen. Dies ist für das gesamte Gebiet der beobachtbaren Teilchengroßen festgestellt worden. Man kann demnach innerhalb des ultramikroskopisch übersehbaren Gebietes sowohl grüne als auch braune Partikeln von allen möglichen Größen feststellen. In der Größe der Teilchen liegen also die Farbunterschiede nicht begründet. Es liegt nahe, den Grund dafür in verschiedener Art der Raumerfüllung zu sehen. Die grünen Teilchen wurden als massiv erfüllt mit Gold angenommen, die braunen als flockenartige Aggregate von grünen, massiv erfüllten Teilchen.

Für die massive Erfüllung grüner Teilchen in Goldhydrosolen spricht zunächst, daß sie als Kriställchen durch normales Wachstum aus kleineren Goldteilchen bei der Reduktion kristalloider Goldverbindungen entstehen.

Die Theorie der Farben des kolloiden Goldes nimmt gleichfalls massive Raumerfüllung der Teilchen an und kommt so innerhalb gewisser Grenzen zu einer Berechnung der Absorptionsspektren der roten Hydrosole, die mit der Erfahrung gut übereinstimmen.

Ebenso spricht die Übereinstimmung der durch Ultramikroskopie und auf anderem Wege gefundenen Teilchengrößen mit den von *Scherrer*[2]) auf Grund der Röntgendiagramme ermittelten Werten gleichfalls dafür, daß in den untersuchten Goldhydrosolen mit Gold massiv erfüllte Teilchen vorlagen.

---

[8]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 17—19.

Andererseits wissen wir, daß durch Aggregation grüner Teilchen stets braune Partikeln entstehen. Demnach ist für solche Teilchen der Charakter als nicht massiv erfüllte Sekundärteilchen mit Sicherheit erwiesen.

Daneben gibt es jedoch auch große gelbe oder rotbraune Teilchen, die durch kristallines Wachstum entstehen und massiv erfüllt sind. Die besondere Farbe dieser Teilchen ist auf ihre Größe zurückzuführen.

Kapitel 21.

Gestalt der Teilchen im kolloiden Golde.

Durch direkte Anschauung der Teilchen kolloider Goldpräparate etwa im Ultramikroskop ist über ihre wahre Gestalt nicht mehr festgestellt worden, als daß alle Dimensionen der Partikeln ultramikroskopisch klein sind.

Es ist jedoch durch eine Reihe von Beobachtungen möglich, die Form kolloider Goldteilchen annähernd zu erkennen.

Bei der ultramikroskopischen Größenbestimmung der Teilchen [1]), z. B. in Goldrubingläsern und in Goldhydrosolen, wird gewöhnlich die Annahme gemacht, daß die Partikeln Würfelform besitzen (vgl. Kapitel 19). Die gleiche Annahme machte *Scherrer* [2]) für die röntgenographische Größenbestimmung.

Berechnet man die Größe kolloider Goldteilchen aus ihrer Senkungsgeschwindigkeit nach einer Formel von *Stokes* (vgl. Kap. 19), so wird kugelige Gestalt der Ultramikronen vorausgesetzt.

Wendet man die genannten, zum Teil prinzipiell verschiedenartigen Methoden zur Feststellung des Zerteilungsgrades bestimmter kolloider Goldlösungen an, so stellt man eine oft überraschend weitgehende Übereinstimmung der erhaltenen Werte fest. (Vgl. auch Kap. 19.) Schon dieser Umstand spricht da-

---

[1]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 6 u. 7.

[2]) *Scherrer*, loc. cit. S. 100.

für, daß die Teilchen der betrachteten kolloiden Goldpräparate nahezu kugelig[3]) bzw. würfelförmig sind.

Auch die Berechnung der *Avogadro*schen Konstante aus der Sedimentation, *Brown*schen Bewegung und Diffusion (vgl. Kap. 22) in Goldhydrosolen setzt kugelige Gestalt der Teilchen voraus. Die gute Übereinstimmung der auf diesem Wege erhaltenen Werte mit den bisher als genauest geltenden (vgl. Kap. 22) spricht für annähernd isodimensionale Ausbildung der Teilchen.

Kugelgestalt der Teilchen setzt auch die optische Theorie des kolloiden Goldes von *Mie*[4]) voraus. Da diese innerhalb eines gewissen Gebietes der Zerteilungsgrade für rote Goldhydrosole mit der Erfahrung gut übereinstimmt (vgl. Kap. 24), darf man für diese Falle die Voraussetzung der „Kugelgestalt"[3]) der Teilchen als richtig ansehen.

Dießelhorst und *Freundlich*[5]) gaben ein Verfahren an, „nicht kugelige" Teilchen durch Reibung aneinander grenzender verschieden stark bewegter Stromfäden zu orientieren. Dies erreicht man am einfachsten durch Rühren der Flüssigkeit. Bei Vorhandensein „nicht kugeliger" Teilchen treten deutliche Schlieren auf. Um über die Art einer Abweichung von der Kugelgestalt (Stäbchen- oder Blättchenform) Aufschluß zu erhalten, bringt man das Hydrosol in einen engen Kanal bestimmter Dimension und beleuchtet es aus verschiedenen Richtungen mit polarisiertem Licht. Bei Beginn des Fließens der bis dahin ruhenden Flüssigkeit tritt, falls „nichtkugelige" Teilchen vorhanden sind, infolge deren Orientierung eine Aufhellung oder Verdunkelung des *Tyndall*lichtes ein, je nach der Richtung, die die orientierten Teilchen und der elektrische Vektor des Lichtes zueinander haben. Bei

---

[3]) Wenn in diesem Zusammenhange von Kugelform die Rede ist, so ist gemeint, daß drei aufeinander senkrecht stehende Achsen des Teilchens einander nahezu gleich sind. Kugelig ist hier also ein kurzer Ausdruck für isodimensional.

[4]) *Mie*, Ann. d. Phys. (4) 25, 377 (1908).

[5]) *Dießelhorst* u. *Freundlich*, Physik Zeitschr. 17, 117 (1916) und *Freundlich*, Kapillarchemie 2. Aufl. S. 552—557

isodimensionalen Teilchen bleibt ein solcher Effekt beim Übergang des Hydrosols von der Ruhe zum Fließen aus.

Für rote, durch Reduktion entstandene Goldhydrosole wurde durch die Untersuchung nach diesen Methoden keine merkliche Abweichung von der würfelförmigen Gestalt festgestellt.

Björnståhl[6]) modifizierte diese Strömungsmethode, indem er das fließende Hydrosol zwischen gekreuzten Nikols, deren Hauptebenen mit der Richtung der Stromfäden Winkel von 45° bilden, im monochromatischen Licht beobachtete. Mit Hilfe eines Gipskompensators läßt sich dabei, falls die strömende Flüssigkeit doppelbrechend ist, eine Phasendifferenz zwischen den Komponentstrahlen des polarisierten Bündels feststellen und messen.

Messungen, die mit dieser Einrichtung an roten, durch Reduktion mit Wasserstoffperoxyd hergestellten Goldhydrosolen vorgenommen wurden, zeigten, daß diese beim Strömen Doppelbrechung zeigten und sich so verhielten, wie ein optisch einachsiger Kristall.

Auch im elektrischen Felde zeigten die Goldhydrosole eine ziemlich beträchtliche Doppelbrechung[7]).

Wurden rote Goldhydrosole, die mittels des Keimverfahrens durch Reduktion mit Wasserstoffperoxyd gewonnen waren, in ein starkes magnetisches Feld gebracht, so zeigten sie Dichroismus und beträchtliche Doppelbrechung[6]).

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß Teilchen der untersuchten Goldhydrosole nicht streng kugelig bzw. würfelförmig sind. Indes teilt *Björnståhl*[8]) mit, daß er in den Hydrosolen, die im magnetischen Feld doppelbrechend waren, die Teilchengröße übereinstimmend fand, gleichgültig, ob er sie durch Auszählung im Ultramikroskop oder durch Beobachtung der Sedimentation ermittelte. Demnach sind die Abweichungen der Goldteilchen von der Würfelgestalt vermutlich nicht sehr beträchtlich. Die letzterwähnten Methoden stellen anscheinend ein sehr empfindliches Verfahren dar, selbst geringe Abweichungen

---

6) *Björnståhl*, Phil Mag. 42, 352 (1921).

7) *Bargholm* u. *Björnståhl*, Physik. Zeitschr 21, 137 (1920).

8) *Björnståhl*, Phil. Mag. 2. 18, September 1921, S. 355.

von der Würfelgestalt durch Orientierung der Teilchen festzustellen.

Auch der Polarisationszustand des *Tyndall*lichtes roter Goldhydrosole zeigt, daß die Teilchen nicht streng „kugelig" sind, wenn auch aus anderen Gründen die Abweichungen als gering angenommen werden müssen[9]).

Seit den Untersuchungen *Scherrers*[10]) (vgl. Kap. 20) steht es fest, daß die Ultramikronen von Goldhydrosolen Kriställchen sind und das gleiche Raumgitter aufweisen wie kompaktes Gold. Dieses kristallisiert häufig in Oktaedern. Man wird daher annehmen dürfen, daß die Goldteilchen der roten Hydrosole, die durch normales kristallines Wachstum entstanden sind, gleichfalls oft oktaedrisch sind.

Die erwähnten Orientierungseffekte können indes auch durch Stäbchen- oder Blättchenform der Teilchen von kolloidem Golde bewirkt werden. Für das Vorhandensein derartig geformter Partikeln spricht u. a. das Verhalten goldhaltiger Gelatinehäutchen, die häufig beim Dehnen Dichroismus zeigen[11]). Nicht alle Goldhydrosole sind geeignet, der gedehnten Gelatine Dichroismus zu verleihen, und diese Eigenschaft scheint in besonders hohem Maße nur solchen zuzukommen, welche reich an ungleich ausgebildeten Goldteilchen sind. Den Pleochroismus gedehnter Goldgelatinehäutchen erklärt *Ambronn*[12]) damit, daß anisotrope Metallteilchen (Blättchen oder Stäbchen) durch die Dehnung der Gelatine[13]) gleichsinnig orientiert werden.

Ist die Schwingungsrichtung des durchfallenden Lichtes parallel zur Dehnungsrichtung der Goldgelatine, dann erscheint dieselbe blau; steht sie senkrecht dazu, dann erscheint sie rot.

Die Orientierung der submikroskopischen Goldstäbchen oder Blättchen erfolgt in diesem Falle so, daß ihre Längsrichtung

---

[9]) *Steubing*, Ann. d Physik (4) 76, 829 (1908).

[10]) *Scherrer*, s. Anhang zu *Zsigmondy*, Kolloidchemie 3. u. 4. Aufl.

[11]) *Ambronn* u. *Zsigmondy*, Ber. d kgl. sächs Ges d. Wiss Leipzig 51, Math.-Phys. Kl., Naturw. Teil, S. 13—15 (1899).

[12]) *Ambronn*, Ber d. kgl. sächs Ges. d. Wiss. Leipzig 48, Math.-Phys. Kl., S 613—623 (1896).

[13]) Bei metallgefärbten Fasern tritt ähnlicher Pleochroimus auf; auch hier wird von *Ambronn* orientierte Anordnung anisotroper Teilchen angenommen.

sich parallel zur Zugrichtung stellt. Eine solche Orientierung ist aber von vorherein zu erwarten, wenn man annimmt, daß die Metallteilchen sich etwa in sehr engen Hohlräumen einlagern, die bei der Dehnung gestreckt werden.

Die Annahme blättchen- oder stäbchenförmiger Goldteilchen hat nichts Überraschendes, wenn man berücksichtigt, daß Gold häufig in sechsseitigen dünnen Blättchen kristallisiert, ferner, daß dichroitische mikroskopische Stäbchen von *Ambronn*[14]) beobachtet worden sind.

Besonders in Goldhydrosolen mit sehr großen Teilchen scheinen diese öfter von der Würfelform stärker abzuweichen, selbst wenn sie durch normales kristallines Wachstum entstanden sind. Z. B. fand *Svedberg*[15]), daß bei Goldhydrosolen die aus der *Einstein*schen Formel berechnete Ortsverlagerung der Submikronen durch die *Brown*sche Bewegung bei kleinen und mittleren Teilchen mit der Beobachtung übereinstimmte. Hydrosole mit großen Teilchen ergaben eine derartige Übereinstimmung nicht. *Svedberg* führt dies auf Abweichungen der Teilchen von der Würfelgestalt zurück und nimmt Blättchen- oder Stäbchenform der Goldpartikeln an. In Übereinstimmung damit steht eine Beobachtung von *Björnståhl*[16]), der ein absetzendes Goldhydrosol doppelbrechend fand.

Ebenfalls nur auf unregelmäßiges Wachstum von Goldteilchen kann in verdorbenem Goldrubinglas[17]) und in gewissen blauen Goldhydrosolen (vgl. Kap. 24) die Blaufärbung zurückgeführt werden. In derartigen Präparaten sind vermutlich drusenartige oder sonstige verwickelt gestaltete Submikronen vorhanden.

Zusammenfassend ergibt sich also: Teilchen in kolloidem Golde, die durch normales Wachstum entstanden sind, können auf Grund der beschriebenen Erscheinungen wohl zumeist als submikroskopische Kriställchen aufgefaßt werden, die von der Oktaedergestalt nicht sehr abweichen.

---

14) *Ambronn*, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 22, 349—355 (1905).
15) *Svedberg*, Colloid Chemistry, Newyork 1924, S. 115.
16) *Björnståhl*, ibid. S. 155.
17) Vergl. *R. Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, 1905, S. 183—184.

Es können jedoch auch blättchen- oder stäbchenförmige Teilchen gefunden werden.

Unter Umständen können in kolloidem Gold auch Partikeln komplizierterer Form vorkommen.

Kapitel 22.

Brownsche Bewegung, Diffusion und Sedimentation in Goldhydrosolen

Die Ultramikronen in Goldhydrosolen befinden sich in steter Bewegung [1]), die in den feinerteiligen Präparaten zu erheblichen Verlagerungen der Teilchen in der Zeiteinheit führen kann. Schon bald nach Konstruktion des Ultramikroskopes wurde diese Bewegung an kolloiden Goldteilchen eingehend studiert [2]). Es wurde gefunden, daß die Teilchen neben einer Translationsbewegung, bei welcher das Teilchen in einer Sekunde einen hundert- bis tausendfachen Betrag seines eigenen Durchmessers zurücklegen kann, eine Oszillation geringerer Amplitude aufweisen [2a]). Kleinere Teilchen bewegten sich viel lebhafter als größere. Teilchen von 10 $\mu\mu$ Durchmesser legten in $^1/_6$ bis $^1/_8$ Sekunde einen Weg von über 10 μ zurück, größere Teilchen von 35 $\mu\mu$ in etwas längerer Zeit nur 1 bis 7 μ. Die fortschreitende Bewegung der Goldteilchen konnte zum Teil deutlich verfolgt und auch zeichnerisch dargestellt werden [3]). Gleichzeitig konnte schon damals auf Grund der Beobachtungen an kolloiden Goldteilchen im Ultramikroskop festgestellt werden, daß nicht äußere Umstände, wie einseitige Erwärmung oder Bestrahlung mit Licht, Konzentrationsänderungen durch Verdunstung usw., die Bewegung der Teilchen verursachen, sondern daß diese eine der kolloiden Lösung unabhängig von äußeren Einwirkungen zukommende Eigenschaft ist.

---

[1]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5 Aufl. Kap 40.

[2]) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, Kap 9 S. 106—111.

[2a]) Hiermit soll nur der äußere Eindruck, den die Bewegung macht, beschrieben werden; es ist keineswegs damit gemeint, daß die Translations- und Oszillationsbewegungen verschiedener Natur seien

[3]) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide; Tafel 2

Die Theorie dieser Erscheinung ist in neuerer Zeit von *Einstein*[4]) und von *v. Smoluchowski*[5]) auf kinetischer Grundlage entwickelt worden.

Für die unmittelbare Prüfung dieser Theorien erwiesen sich Goldhydrosole als sehr geeignet, da in diesen einmal die Teilchengröße leicht zu bestimmen und zu regeln, und da andererseits die Bewegung der Goldteilchen im Ultramikroskop leicht zu verfolgen war.

Vor allem wurde geprüft, wie der zurückgelegte Weg mit dem Teilchenradius und der Viskosität des Zerteilungsmittels sich ändert.

Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen von *The Svedberg*[6]), dessen Arbeiten auf diesem Gebiete bahnbrechend waren. Sie wurden von ihm und im Verein mit Schülern und Mitarbeitern dann erweitert und ergänzt.

Svedberg[6]) und *Svedberg* u. *Inouye*[7]) bestimmten mit Hilfe sehr geschickter Versuchsanordnungen ultramikroskopisch unmittelbar den Weg, den ein Goldteilchen mit der Zeit zurücklegte.

Zwischen dem zurückgelegten Weg eines Teilchens und der dabei verflossenen Zeit besteht folgende einfache von *Einstein*[4]) ermittelte Beziehung:

$$A = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3 \eta \pi r}},$$

worin bedeuten:

A den im Mittel (bei sehr vielen Beobachtungen) zurückgelegten Weg (in der Richtung der x-Achse),
t die dazugehörige Zeit,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,

---

[4]) *Einstein*, Drudes Ann. d. Physik 17, 549—560 (1905); 19, 371—381 (1906), Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 235—239 (1908).

[5]) *v. Smoluchowski*, Drudes Ann. d. Physik (4) 21, 756—780 (1906); 25, 205—216 (1908).

[6]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912.

[7]) *Svedberg* u. *Inouye*, Archiv f. Kemi, Stokholm 4, Nr. 19 (1911) u. *Svedberg*, „Kolloid Chemistry", Newyork (1924).

N die Anzahl der Moleküle im Grammolekül,
η die Viskosität,
r den Radius der Teilchen.

v. Smoluchowski kam, von anderen Voraussetzungen ausgehend, zu derselben Formel.

Für eine gegebene Größe der Teilchen und bei konstanter Temperatur wird der Wert:

$$\sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\eta\pi r}} = \text{konst}$$

Die Formel nimmt dann die einfache Form an:

$$A = \sqrt{t \cdot f}.$$

Aus diesem Ausdruck, dem „Zeitgesetz" läßt sich also bei gegebener Teilchengröße der mittlere zurückgelegte Weg mit der Zeit leicht berechnen. *Svedberg* und *Inouye*[7]) fanden für verschiedene Teilchengrößen die unmittelbar gemessenen Weglängen mit den berechneten in guter Übereinstimmung.

Über die absoluten in einer bestimmten Richtung zurückgelegten Wege von Goldteilchen von 44 $\mu\mu$ Durchmesser in Abhängigkeit von der Zeit gibt folgende Tabelle 8[8]) Auskunft:

Tabelle 8.

Zeit in Sekunden	Zurückgelegter Weg in μ	
	beobachtet	berechnet
1	4,3	4,1
2	5,8	5,8
3	6,6	7,6
4	8,8	8,2

In dieser Tabelle sind die beobachteten Werte durch unmittelbare Beobachtung im Ultramikroskop gemessen; die berechneten Werte ergeben sich für die bestimmte Teilchengröße bei gegebenen Temperaturen aus der *Einstein*schen Formel.

Auch für die Teilchen von 54 $\mu\mu$ und 104 $\mu\mu$ wurde gute Übereinstimmung zwischen den unmittelbar gemessenen und den berechneten Werten festgestellt (vgl. dazu Kap. 21).

[8]) Vergl. *Svedberg*, Colloid Chemistry, London 1924, S. 115.

In engem Zusammenhange mit der *Brown*schen Bewegung stehen Diffusion[9]) und Konzentrationsschwankungen[10]) in kolloiden Lösungen.

Nach *v Smoluchowski*[11]) geht die Diffusion aus der ungestörten *Brown*schen Bewegung hervor. Sie steht in unmittelbarem Zusammenhange mit der Ortsveränderung der Teilchen, und zwar nach der Formel:

$$A^2 = 2\,D\,t\ ^{11a)},$$

worin D den Diffusionskoeffizienten bedeutet. Von *Svedberg*[12]) wurde diese Formel geprüft durch Diffusionsmessungen an Goldhydrosolen, deren Teilchengröße er kannte. Mit Hilfe der Beziehung:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

läßt sich aus der Diffusion bei konstanter Temperatur, wenn der Diffusionskoeffizient D und die Viskosität η bekannt sind, die Größe der Teilchen des angewandten Goldhydrosols ausrechnen. Diese fand *Svedberg* in Übereinstimmung mit dem auf andere Weise gefundenen Wert und bestätigte damit die Richtigkeit der oben genannten Diffusionsformel.

Die *Brown*sche Bewegung bringt es mit sich, daß die in jedem Augenblicke in einem Raumelement eines Goldhydrosols vorhandene Teilchenzahl nicht stets die gleiche ist. Zählt man z. B. in regelmäßigen Zeitabständen die in einem optisch abgegrenzten Volum v in der Küvette des Ultramikroskopes jeweils vorhandenen Teilchen, so erhält man wechselnde Werte, die dauernden Schwankungen unterliegen. Von *v. Smoluchowski* wurde eine Formel angegeben, die es gestattet, die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der gerade eine bestimmte Zahl von Teilchen in der Volumeinheit auftreten wird. Die Prüfung

---

[9]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 48.
[10]) Ibid. Kap. 42.
[11]) *v. Smoluchowski*, Physik. Zeitschr. 17, 557—577 (1916).
[11a]) Es ist also die oben angeführte Konstante $\mathfrak{k} = 2D$.
[12]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle S. 78 (1912).

dieses Gesetzes geschah an Hand von Daten, die *Svedberg*[13]) gegeben hatte. Dieser betrachtete in regelmäßigen gleichen Zeitabständen ein in der Küvette eines Ultramikroskopes befindliches Goldhydrosol eine gleichbleibende sehr kurze Zeitlang. Die bei jedem Lichtblitz in einem bekannten, optisch abgegrenzten Volum befindlichen Teilchen zählte er. Aus einer großen Reihe solcher Zählungen (etwa 500) wurde empirisch die Häufigkeit des Auftretens bestimmter Teilchenzahlen bestimmt und in guter Übereinstimmung mit den von *v. Smoluchowski* für das gleiche Hydrosol berechneten Werten gefunden. Die genannten Messungen nahm *Svedberg* an Goldhydrosolen vor, die durch Reduktion mittels Wasserstoffperoxyd oder Hydrazinchlorid unter Anwendung von Keimen hergestellt wurden. Die Übereinstimmung zwischen den unmittelbar gefundenen und den nach *v Smoluchowski* berechneten Werten war in verdünnten und nicht zu grobteiligen Goldhydrosolen gut[14]). In konzentrierten oder gröberteiligen Hydrosolen zeigten sich Abweichungen. Zu ähnlichen Resultaten führte zunächst auch die Weiterverfolgung dieses Problems durch *Westgren*[15]). Diesem gelang es jedoch schließlich, die scheinbare Unstimmigkeit, die sich bei konzentrierteren Goldhydrosolen oder solchen mit gröberen Teilchen zeigten, auf mangelhafte Versuchsanordnung zurückzuführen und durch geeignete Abänderungen zu beheben[16]). Er erreichte Übereinstimmung der errechneten und experimentell gefundenen Werte bis zu Konzentrationen von 70 Teilchen in 1000 μ^3.

Auch für die Geschwindigkeit der Konzentrationsschwankungen, die ein Maß für die Lebhaftigkeit der *Brown*schen Bewegung darstellt, hat *v. Smoluchowski*[17]) eine theoretische Formulierung geschaffen. Schon vorher hatte *Svedberg*[18]) an

---

[13]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S 148.

[14]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 151—168

[15]) *Westgren*, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 151—195 (1913), Inaug.-Diss. Upsala 1915 S. 102—129.

[16]) *Westgren*, Arkiv f. Matem. Astron. och Fys. **11** Nr. 8 (1916).

[17]) *v. Smoluchowski*, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss **123**, 238 1915); **124**, 263, 339 (1915); Physik. Zeitschr. **16**, 321 (1915); **17**, 557 (1916).

[18]) *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 131.

Goldhydrosolen festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderungen wesentlich von der Viskosität der Zerteilungsmittel abhängt. Eine Prüfung der Theorie erfolgte durch *Westgren*[19]), der in einem oben und unten begrenzten belichteten zylindrischen Raum, in dem die Teilchen nur durch die Mantelfläche eintreten konnten[20]), die Konzentrationsschwankungen in Goldhydrosolen maß. Die Einführung dieser Werte in die Formel *v. Smoluchowskis* bestätigte auf einem rechnerischen Umwege deren Richtigkeit.

Die Konzentrationsschwankungen sind für die Praxis der Ultramikroskopie (vgl. Kap. 19) von Wichtigkeit. Bei der Ermittelung der Teilchengröße von kolloiden Goldlösungen muß die Anzahl der Goldteilchen bestimmt werden, die in einem bekannten optisch abgegrenzten Raum bei gleichmäßiger Verteilung der Partikeln über das ganze Hydrosol vorhanden wären. Dieser Wert wird erhalten, indem in regelmäßigen Zeitabständen die Teilchenzahl innerhalb des erleuchteten abgegrenzten Raumes in der Küvette des Ultramikroskopes festgestellt wird[21]). Addiert man etwa 1000 dieser abweichenden Einzelwerte und teilt die gefundene Summe im vorliegenden Falle durch 1000, so erhält man die Zahl der Teilchen, die bei gleichmäßiger Verteilung der Goldultramikronen auf das abgegrenzte Volum kommen.

In Goldsolen, wie in den kolloiden Lösungen überhaupt, haben die Teilchen das Bestreben, unter dem Einfluß der Schwerkraft sich zu senken. Dieser Sedimentation wirkt die Diffusion entgegen. Es stellt sich schließlich ein Zustand ein, bei dem sich die Teilchen genau nach dem gleichen Gesetz anordnen wie die Moleküle der Atmosphäre in einer vertikalen Schicht. Für diesen Fall ist die Verteilung der Moleküle in verschiedenen Höhenlagen von *Laplace* berechnet worden. *Perrin* übertrug dies Gesetz auf Suspensionen und kam so zu der

---

[19]) *Westgren*, Arkiv f. Matem. Astron. och Fys. **11** Nr. 14 (1916) u. **13** Nr. 14 (1918).

[20]) Diese Voraussetzung lag der diesbezüglichen Berechnung *v. Smoluchowskis* zugrunde.

[21]) Zweckmäßig unter öfterer Erneuerung der Flüssigkeit in der Küvette.

Gleichung des Sedimentationsgleichgewichtes. Die Gültigkeit dieses Gesetzes wurde von *Perrin*[22]) selbst schon durch Messungen an Gummigutt- und Mastixemulsionen bestätigt. Ähnliche Untersuchungen wurden von *Westgren*[23]) an Goldhydrosolen angestellt. Dieser maß die Verteilung von Goldteilchen nach eingetretenem Sedimentationsgleichgewicht in verschiedenen Höhenschichten des Hydrosols unmittelbar ultramikroskopisch. So fand er z. B. an Teilchen von 42 $\mu\mu$ Durchmesser die Verteilung der Goldpartikeln vom Boden des Sedimentationsgefäßes ab bis zu einer Höhe von 1100 μ in sehr guter Übereinstimmung mit der von der Theorie geforderten[24]). Er erreichte dabei das Gleichgewicht von beiden Seiten. Einmal, indem er ein Hydrosol sedimentieren ließ, andererseits, indem er vom Boden der Beobachtungsküvette her eine konzentrierte Schicht nach oben diffundieren ließ.

Die Geschwindigkeit der Sedimentation der Teilchen folgt einem Gesetz von *Stokes* (vgl. Kap. 19). Dieses ist leicht zu prüfen, indem man die Teilchengröße eines Goldsols einmal nach der *Stokes*schen Formel der Senkungsgeschwindigkeit, zum andern Male ultramikroskopisch oder mit Hilfe des Keimverfahrens (vgl. Kap. 13) bestimmt. Bei Gültigkeit der Formel müssen beide Werte annähernd übereinstimmen. Versuche von *Westgren*[25]) an Goldhydrosolen, die mit Wasserstoffperoxyd unter Anwendung von Keimen hergestellt wurden (vgl. Kap. 15), und die Erfahrungen, die bei der Anwendung der „Hydroxylaminmethode" (Verfahren zur Herstellung einer Reihe von Goldhydrosolen mit abgestufter Teilchengröße, vgl. Kap. 13) im Göttinger Institut für anorganische Chemie gemacht wurden, bestätigten die Gültigkeit der Formel von *Stokes*.

Es sei erwähnt, daß man mit Hilfe der Sedimentation auch über den Grad der Gleichteiligkeit von Goldhydrosolen

---

[22]) *Perrin*, Comptes rend. 146, 968 (1908).

[23]) *Westgren*, Arkiv for Mat., Astron. och Fys. Stokholm 9, Nr. 5 (1913) und Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 68 (1914).

[24]) Vergl. *Svedberg*, Colloid Chemistry, Newyork 1924, S. 99 Tab 14.

[25]) *Westgren*, Inaug.-Diss. Upsala 1915.

Aufschluß erhalten kann. Derartige Versuche wurden von *Westgren*[26]) vorgenommen.

Makroskopisch läßt sich die Sedimentation unter dem Einfluß der Erdgravitation nur verfolgen in Hydrosolen mit relativ groben Teilchen. Um die Beschleunigung zu erhöhen und die Senkungsgeschwindigkeit auch feinerer Partikeln feststellen zu können, brachte *Svedberg*[27]) Goldhydrosole in eine besonders schnell umlaufende Zentrifuge, bei der er die Sedimentation während des Betriebes mit Hilfe eines optischen Verfahrens dauernd verfolgen konnte. Er nannte diese Einrichtung „Ultrazentrifuge"[28]).

Für die Sedimentation von Teilchen unter diesen Bedingungen stellte *Svedberg* eine Formel auf, die an Goldhydrosolen bekannter Teilchengröße geprüft und mit der Erfahrung in Übereinstimmung gefunden wurde. Die Art des Fortschreitens der Sedimentation läßt Aufschlüsse zu über den Grad der Gleichkörnigkeit von kolloiden Lösungen und wurde auch in dieser Hinsicht auf die Untersuchung von Goldhydrosolen angewandt.

Alle die Formeln über die *Brown*sche Bewegung, Konzentrationsschwankungen, Diffusion und Sedimentation sind abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die *Boyle-van't Hoff*schen Gesetze der Gase bezw. Lösungen auch auf kolloide Zerteilungen anwendbar seien. In allen diesen Formeln tritt demgemäß die *Loschmidt*sche Zahl[29]) auf. Messungen an Goldhydrosolen, die auf Grund einer der genannten Formeln diskutiert wurden, müssen daher eine Bestimmung dieser Zahl ermöglichen. Derartige Berechnungen wurden in der Tat durchgeführt und sie ergaben eine gute Übereinstimmung mit den bis dahin auf andere Weise gefundenen Werten[30]). U. a. gibt

---

[26]) *Westgren*, Zeitschr f. anorg. Chemie **94**, 193 (1916).

[27]) *Svedberg*, Kolloidzeitschr. Bd **36**, (*Zsigmondy*-Festschr) S. 53—64 (1925)

[28]) Vergl. *Svedberg* u *Rinde*, Journ Amer. Chem Soc **46**, 2677. (1924)

[29]) Anzahl der Moleküle in einem Mol eines Gases bezw. gelöster Stoffes, auch Avogadrosche Konstante genannt.

[30]) Vergl. *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912 u. Colloid Chemistry, Newyork 1924, Part 2, *Svedberg* u. *Inouye*, Ark. f. Kemi., Stock

eine größere Reihe von Messungen von *Westgren*[31]) über die Sedimentation von Goldhydrosolen als Mittelwert für die *Loschmidt*sche Zahl den Wert $6{,}05 \cdot 10^{23}$. Dieser liegt dem bisher wahrscheinlichsten von *Millikan* bestimmten Wert von $6{,}06 \cdot 10^{23}$ sehr nahe.

Alle diese Untersuchungen über die kinetischen Vorgänge in Goldhydrosolen sind nicht nur von Wichtigkeit für die Erkenntnis des kolloiden Goldes, sondern sie sind weit darüber hinaus von allgemeinster Bedeutung für die Auffassung kolloider Systeme. Goldhydrosole sind hier die meist benutzten, mit größtem Erfolg angewandten Objekte für Untersuchungen, die letzten Endes nichts Geringeres experimentell sicherstellten, als die vorausgesagte Gültigkeit der allgemeinen Gesetze von Gasen und Lösungen für die Kolloide. Goldhydrosole haben sich hier als Werkzeuge von allgemeinster und vielseitigster Brauchbarkeit bewährt und dürften in ihrer Eignung für derartige Versuche kaum durch andere Kolloide erreicht werden.

Kapitel 23.

Sedimentationsgleichgewicht.

Die Verteilung des Goldes in Hydrosolen durch Sedimentation und Diffusion.

Die von *Perrin* abgeleitete Gleichung[1])

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT} \cdot v(\Delta - \delta) g h \qquad (1)$$

holm 4, Nr. 19 (1911), *Westgren*, Ark. f Matem. Stokholm 11, Nr. 14 (1916) und 18, Nr. 14 (1918).

[31]) *Westgren*, Zeitschr. f. anorg. Chemie 93, 241 (1915).

[1]) Hierin bedeutet
n_0 die Teilchenzahl in einem sehr kleinen Volumen der Bodenschicht;
n die Teilchenzahl in dem gleichen Volum einer Schicht in der Höhe h;
v das Teilchenvolumen;
Δ die Teilchendichte;
δ die Dichte des Mediums;
g die Beschleunigung durch die Erdschwere,
h die Höhe;
N, R, T haben die bekannte Bedeutung

für das Sedimentationsgleichgewicht hat allgemeine Gültigkeit sowohl für Moleküle der Atmosphäre (und in Lösungen) wie auch für suspendierte Teilchen. Sie wurde, wie Kap. 22 erwähnt, von *Perrin* an Mastixsuspensionen und von *Westgren* an Hydrosolen mit sedimentierenden Teilchen bestätigt. Aus der Formel ergibt sich die Höhe h_1, bei welcher die Teilchenzahl im Sedimentationsgleichgewicht auf die Hälfte sinkt, zu

$$h_1 = \frac{RT}{N} \frac{1}{v(\varDelta - \delta) g} \ln 2. \qquad (1')$$

Diese Formel läßt sich zu recht interessanten Schlußfolgerungen verwenden; setzt man nämlich für

$$N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$$
$$R = 83{,}13 \cdot 10^{6}$$
$$T = 293$$
$$\frac{n_0}{n} = 2$$
$$\varDelta = 19{,}3 \text{ }^{1a)}$$
$$\delta = 1$$
$$g = 981,$$

so erhält man für h_1 (gemessen in cm)

$$h_1 = \frac{1{,}553 \cdot 10^{-18}}{v_1},$$

wenn v_1 in ccm und

$$h_1 = \frac{1{,}553 \cdot 10^{3}}{v_2},$$

wenn v_2 in $(\mu\mu)^3$ gemessen wird.

Daraus läßt sich die Höhe berechnen, bei welcher die Teilchenzahl der Goldhydrosole im Sedimentationsgleichgewicht auf die Hälfte der Bodenschicht sinkt. So ergibt sich z. B. für würfelförmige Goldteilchen von $l = 2\ \mu\mu$ h_1 zu 194 cm, für solche von $l = 1\ \mu\mu$ h_1 zu etwa 15 m. Aus folgender Tabelle sind einige andere Werte zu entnehmen.

[1a]) Der Wert $\varDelta = 19{,}3$ bezeichnet die Dichte des Goldes.

Tabelle 9.

l	v_2	h_1
1 $\mu\mu$	1 $\mu\mu^3$	1553 cm
2 „	8 „	194 „
10 „	10^3 „	1,553 „
100 „	10^6 „	$1,553 \cdot 10^{-3}$

A. Westgren hat bei gröberen Hydrosolen eine ausgezeichnete Bestätigung der Gleichung (1) gegeben.

Einige der *Westgren*schen Ergebnisse seien hier angeführt (Tab. 10).

Tabelle 10.

l_1 in $\mu\mu$	$v_1 \cdot 10^{18}$ in ccm	Von T = 290° auf T = 293° reduziert $h_1 \cdot 10^4$ in cm	$h_1 v_1 \cdot 10^{18}$
52,5	144,5	107,4	1,55
66,1	288	54,2	1,56
75,4	430	35,8	1,53
82,7	567	26,8	1,52
94,4	844	18,4	1,55
104,5	1142	13,6	1,55

(Diss Upsala 1915 S 96.)

Bei feineren Solen ist die Prüfung nicht so leicht, da die Erreichung des Sedimentationsgleichgewichts dann sehr lange Zeit erfordert und allerlei Störungen unterworfen sein kann. Immerhin können wir einige qualitative Betrachtungen an die Formel anknüpfen, die aus der Tabelle 9 leicht zu folgern sind.

Denken wir uns ein Goldhydrosol mit Wasser überschichtet, dann wird je nach dem Zerteilungsgrade des Goldes (Feinheit der Teilchen und Zahl derselben pro ccm) bei gleicher Höhe der goldhaltigen Schicht sehr Verschiedenes eintreten. Das Gold der feinteiligen Sole wird allgemein — entgegen der Schwerkraft — nach oben diffundieren und sich also wie echt gelöst verhalten, das grobteilige Gold wird aber sedimentieren, sich also wie eine Suspension verhalten. Wird aber das gröbere Gold durch Zentrifugieren dicht an den Boden gepreßt, so wird

es nachher — wie *Westgren* gezeigt hat — gleichfalls diffundieren, allerdings nur bis zu einer sehr geringen Höhe.

In einer Flüssigkeit zerteiltes Gold bestimmter Größe (ebenso wie auch jeder andere Körper) kann sich also wie eine Lösung oder wie eine Suspension verhalten, je nach der Teilchenzahl pro qcm.

Noch deutlicher zeigt sich das bei Goldhydrosolen mit etwa 10 $\mu\mu$ Durchmesser.

Würden z. B. 2 ccm eines solchen Sols von 0,005 % Gold in einer Röhre von 1 cm² Querschnitt mit Wasser überschichtet, so würde das Gold sich allmählich so verteilen, daß die Bodenschicht etwa dieselbe Goldkonzentration enthielte wie das ursprüngliche Sol, in 1,5 cm Höhe wäre die Teilchenzahl auf die Hälfte gesunken, in 3 cm auf $^1/_4$, in 6 cm auf $^1/_{16}$ usw., und in 15 cm Höhe würde die Flüssigkeit farblos erscheinen [2]).

Würde man die Röhre bis zu 16 cm Höhe oder eine ebenso hohe Flasche mit dem Goldhydrosol von 10 $\mu\mu$ Teilchengröße und dem gleichen Goldgehalt wie im vorigen Versuch füllen, so würde man nach langem Stehen bei vollständiger Temperaturkonstanz zwar eine Vertiefung der Farbe in den unteren und ein Hellerwerden der oberen Schichten nach sehr langem Stehen bei konstanter Temperatur bemerken, aber nirgends eine Entfärbung der Flüssigkeit, da jetzt die Flüssigkeitssäule von 1 cm² Querschnitt und 16 cm Höhe viel mehr Teilchen enthält als vorher.

Tatsächlich beobachtet man bei Goldlösungen von 10 $\mu\mu$ Teilchengröße und noch feineren in der Regel keine Sedimentation [3]), wohl aber Diffusion, während sich die beginnende Sedimentation bei Goldsolen mit Teilchen über 30 $\mu\mu$ schon sehr deutlich bemerkbar macht.

---

[2]) Freilich ist das Sedimentationsgleichgewicht hier praktisch kaum zu erreichen, denn es stellt sich sehr langsam ein; die in langen Zeiträumen unvermeidlichen Wärmeströmungen wie das Koagulationsbestreben der Goldhydrosole wirken hier störend.

[3]) Die öfter beobachtete Sedimentation feinteiliger Hydrosole ist auf voraufgegangene Koagulation zurückzuführen.

Wir können also bei Goldhydrosolen überraschend deutlich den Übergang von absetzenden Suspensionen zu diffundierenden Lösungen verfolgen und erkennen hier den enorm starken Einfluß des Zerteilungsgrades. Gerade diese Tatsachen erscheinen uns außerordentlich lehrreich, da man sowohl diffundierende wie sedimentierende Goldsole leicht erhalten kann (Kap. 13). Auch optisch ist ein solcher Übergang zu beobachten, da man von stark getrübten zu optisch homogenen Systemen bei Goldhydrosolen alle Zwischenstufen erhalten kann. Feinere Goldteilchen verhalten sich demnach, solange sie elektrisch geladen sind, wie Moleküle, die sich bei ihren Zusammenstößen nicht vereinigen [4]).

Man erkennt leicht, warum kolloide Lösungen mit flüssigkeitserfüllten Sekundärteilchen wie die meisten organischen Kolloide und auch die kolloiden Oxyde, auch wenn die Teilchen viel größer sind als Goldteilchen, unter den gewöhnlich obwaltenden Verhältnissen nicht erkennbar sedimentieren. $(\Delta - \delta)$ [1]) ist in diesem Falle viel kleiner und h_1 wird entsprechend größer. Man müßte also viel höhere Gefäße haben, um eine Sedimentation zu beobachten. Gold hingegen muß wegen seines hohen spezifischen Gewichtes sehr fein zerteilt sein, um eine diffundierende Lösung zu geben. Auch echte Moleküle können sedimentieren; wie *Perrin* schon gezeigt hat, ist eine Wasserstoffatmosphäre viel hoher als Atmosphären aus Gasen mit höherem Molekulargewicht, und bei einer Mischung von Wasserstoff und Xenon würde zweifellos unter dem Einfluß der Schwerkraft eine Sedimentation von Xenonmolekeln erfolgen, freilich erst analytisch nachweisbar, wenn man sehr hohe Schichten dieses Gasgemisches beobachten könnte. Ähnliches gilt auch von den kristalloiden Lösungen.

Demnach kann man nach dem Verhalten eines zerteilten Stoffes unter dem Einfluß der Gravitation keine **prinzipiellen** Unterschiede machen zwischen kolloiden und kristalloiden Lösungen.

---

[4]) Die gelegentlich beobachtete Vereinigung (Koagulation) tritt erst nach ihrer Entladung unter das kritische Potential ein.

Kapitel 24.

Farben des kolloiden Goldes

Die Farbe kolloider Goldlösungen im durchfallenden Lichte kann rot, violett oder blau sein. Die Ultramikronen der roten Lösungen erscheinen im Ultramikroskop grün, die der blauen gelb bis rotbraun; violette Lösungen enthalten meist beide Arten gemischt. Man hat es also vorwiegend mit grünen und gelben bis braunen Ultramikronen zu tun. Die Mannigfaltigkeit, wie sie bei kolloidem Silber und kolloidem Natrium angetroffen wird, fehlt hier.

Neben blauen, violetten und roten Goldzerteilungen gibt es auch solche, die im durchfallenden Lichte braun oder gelb erscheinen, sie sind den Chemikern und Technologen schon lange bekannt. So erhält man bei der Herstellung von *Cassius*schem Purpur aus $SnCl_2$ und $AuCl_3$ anfangs sehr häufig braune Flüssigkeiten, die sich allmählich in rote verwandeln. Ebenso bei der Reduktion verdünnter Goldchloridlösungen mittels Phosphor. Stark blei- oder zinnhaltiges Goldrubinglas erstarrt oft in dunkelgelber oder brauner Farbe. *Zsigmondy* hat gelbrote Flüssigkeiten erhalten bei Reduktion von sehr stark verdünnten Lösungen von Goldchlorid nach der Formaldehydmethode bei Anwendung von Wasser, das in Jenaer Glas kondensiert worden war.

Von *The Svedberg*[1]) wurden gelbrote Flüssigkeiten eingehend untersucht.

Ob es sich hier um eine Farbe des feinst zerteilten Goldes in Wasser oder in Glas selbst handelt, oder ob diese Farbe nur zustande kommt durch Anlagerung des Goldes an feinste Teilchen anderer Körper (etwa an PbO, SnO_2, P u. dgl.), ist vorläufig nicht mit Sicherheit zu sagen.

Die Absorptionsspektren der roten Goldlösungen, im Vergleich zu denjenigen der Rubingläser, sind von *Zsigmondy*

---

[1]) *Svedberg*, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, **624—638 (1909)**, **66**, **752—758 (1909)**, **67**, **249—526 (1909)**, **74**, **536—563 (1910)**.

zuerst und dann von zahlreichen anderen Forschern in guter Übereinstimmung festgestellt worden. Das Maximum der Absorption liegt bei hochroten und purpurroten Flüssigkeiten nahe der Spektrallinie *E* Bei blauen Goldlösungen rückt das Maximum mehr gegen das rote Ende des Spektrums, das Absorptionsband wird breiter, und das von den Teilchen abgebeugte Licht erscheint gelb oder braun.

Als Ursache für die Färbung des kolloiden Goldes wurde ursprünglich vielfach das Vorhandensein einer gefärbten Goldverbindung in solchen Systemen angenommen. Eine Reihe von Forschern (vgl. Kap. 2), u a. auch *Berzelius*, hielten die Existenz eines „purpurnen Goldoxydes" für wahrscheinlich. Diese Auffassung wurde von *Krüß*[2]) analytisch widerlegt, nachdem schon Erfahrungen von *Faraday*[3]) gelehrt hatten, daß rotgefärbte Goldpräparate erhalten werden können, die ihre Farbe metallischem Golde verdanken. Dieser Befund wurde in der Folgezeit mehrfach mit Sicherheit bestätigt. (Vgl. Kap. 28.) Trotzdem wurde später noch einmal die Meinung geäußert, daß in Goldhydrosolen die rote Färbung und ihre Änderung bei der Koagulation sauerstoffhaltigen Goldverbindungen zuzuschreiben sei[4]). Diese Auffassung, die auch mit den bis dahin bekannten Kenntnissen über die Zusammensetzung roter kolloider Goldlösungen im Widerspruch stand, hielt erneuter Prüfung in keiner Weise stand[5])[6]). Es gibt allerdings gewisse kolloide Goldlösungen, deren tiefblaue, an Indigo erinnernde Farbe auf den Gehalt dieser Präparate an kolloid gelöstem Goldoxydul zurückzuführen ist (vgl. Kap. 28)[6]). Sieht man jedoch von solchen unvollkommen ausreduzierten und nicht reinen kolloiden Goldlösungen ab, so kann jetzt als sichergestellt gelten, daß irgendwelche Verbindungen des Goldes k e i n e n notwendigen Bestandteil roter kolloider Goldpräparate darstellen.

---

[2]) *Krüß*, Liebigs Ann. **237**, 274—307 (1887).
[3]) *Faraday*, Phil. Trans. 1857 (154).
[4]) *Pauli*, Kolloidzeitschr. **28**, 50 (1921).
[5]) *Kautzky* u. *Pauli*, Koll. Beihefte **17**, 294 (1923).
[6]) *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 293 (1924).

Die Möglichkeit, daß etwa eine allotrope Modifikation des Goldes[7]) für die Farbe seiner kolloiden Zerteilungen verantwortlich sei, kann außer Betracht bleiben, nachdem durch *Scherrer*[8]) (vgl. Kap. 20) die Identität des Raumgitters von kolloidem Golde mit dem des kompakten Metalles nachgewiesen ist.

Die Ursache der Färbung derartiger Systeme ist also auf anderem Gebiete zu suchen.

Schon *Faraday*[8]) nahm an, daß Größe und Anordnung der Partikeln in feinen Goldzerteilungen deren Farbe maßgebend bestimmen. Diese Auffassung hat sich in der Folge durchaus bestätigt.

Zwischen der Farbe von kolloidem Golde und dessen Zerteilungsgrade bestehen eine Reihe zum Teil nicht einfache Beziehungen.

Im allgemeinen lehrt die Erfahrung, daß von Goldhydrosolen, die durch Reduktion und normales Heranwachsen von spontan gebildeten oder künstlich hinzugefügten Keimen entstanden sind, die roten Hydrosole feinerteilig sind als die violetten oder blauen. Unter Umständen werden jedoch auch blaue kolloide Goldlösungen gefunden, deren Teilchen weniger Gold enthalten als die vieler hochroter Goldhydrosole.

Dementsprechend lehrt die Erfahrung, daß in der Mehrzahl der Fälle im Ultramikroskop grün erscheinende Teilchen von kolloidem Golde kleiner sind als gelbe, braune oder rötliche. Jedoch auch hier werden öfter braune Teilchen gefunden, die feiner sind als viele grün gefärbte Goldpartikeln.

Eine Theorie, die allen diesen Erscheinungen insgesamt gerecht wird, besteht bislang nicht. Alle Versuche, den angeführten Zusammenhängen zwischen Teilchengrößen und Farben des kolloiden Goldes bzw. dessen Partikeln theoretisch näher zu kommen, sind unter bestimmten Einschränkungen unternommen und haben nur zur Aufklärung der theoretischen Grundlagen gewisser Teilgebiete geführt.

---

7) Vergl. z. B. *Björnståhl*, Phil. Mag. 62, 366 (1921).

8) *Scherrer*, vergl. Anhang zu *Zsigmondy*, Kolloidchemie 3. u. 4. Aufl. und eine besondere, demnächst erscheinende Monographie von *Scherrer*.

T h e o r i e d e r F ä r b u n g e n. Mit der Theorie der Färbungen der kolloiden Metalle befassen sich eine Reihe ausführlicher Arbeiten [9]). *Ehrenhaft* u. a. erklären die Farben unter Annahme optischer Resonanz der Teilchen.

Maxwell Garnett berechnete die Absorptionsspektren der Goldhydrosole und Rubingläser aus der Theorie, die *L. Lorenz* [10]) für optisch inhomogene Medien entwickelt hat, und fand sie in mancher Hinsicht in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Vieles andere dagegen stimmte nicht. So berechnete *Maxwell Garnett* eine Absorptionskurve für molekular zerteiltes (kristalloid gelöstes) Gold und fand ein Maximum nahe bei

$$\lambda = 0{,}475\ \mu,$$

danach müßten kristalloide Lösungen metallischen Goldes gefärbt sein, die rasch gekühlten Rubingläser, welche solches Gold enthalten, sind aber farblos [11]).

Eine Theorie, die mit einer größeren Reihe von Erfahrungstatsachen annähernd übereinstimmt, ist von *Mie* [12]) gegeben worden. Sowohl Polarisation wie Absorptionsspektrum und diffuse Zerstreuung bei normalen, durch regelmäßiges Teilchenwachstum entstandenen Goldlösungen stehen in guter Übereinstimmung mit der *Mie*schen Theorie.

---

[9]) *F Ehrenhaft*, Sitzungsber. d. Akad d Wiss. Wien **112**, 2a, 181—209 1903); **114**, 2a, 1115—1141 (1905), *F Kirchner* u. *R. Zsigmondy*, Drudes Ann d. Phys. (4) **15**, 573—595 (1904); Diskussion zwischen *F. Pockels* u *F Ehrenhaft*, Physik. Zeitschr. **5**, 152, 387, 460 (1904), *J C Maxwell Garnett*, Phil. Transact., Ser A **203**, 385—420 (1904); **205**, 237—288 (1905); *G Mie*, Drudes Ann. d Phys. (4) **25**, 377—445 (1908); *A. Lampa*, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss Wien **118**, 2a, 867—883 (1909), *R. Gans* u. *H Happel*, Drudes Ann. d. Phys. (4) **29**, 277—300 (1909); *Steubing*, Drudes Ann. d Phys. (4) **26**, 329—371 (1908); *Nils Pihlblad*, Inaug.-Diss Upsala 1918; *A. B Beguiristain*, Trabaj. del labor. de investig bioquim., Zaragoza 1924.

[10]) *L Lorenz*, Wiedemanns Ann , N F **11**, 70—103 (1880).

[11]) Der Einwand, daß in diesen das Gold in Form einer chemischen Verbindung im Glase enthalten ist, läßt sich leicht widerlegen · selbst nach Einrühren von geeigneten Reduktionsmitteln in großem Überschuß (z. B Kohle, Antimon, Arsen), die sicher alles Gold in Metall überführen würden, bleibt das Rubinglas bei schneller Abkühlung farblos.

Mie gibt eine vollständige Darstellung der Integration der *Maxwell*schen Gleichungen für eine leitende Kugel und der Induktion einer Kugel durch eine einfallende, linear polarisierte Welle. Die Absorption in der Goldlösung wird berechnet, aus dem Energieverlust, den die Welle in einer Kugel erfährt, und der sich zusammensetzt aus dem Energieverlust durch diffuse Strahlung und aus dem in *Joule*sche Wärme umgesetzten Energiebetrage. Der Absorptionskoeffizient wird berechnet durch Multiplikation der von einem Teilchen verbrauchten Energie mit der Teilchenzahl[12]).

Der Absorptionskoeffizient für verdünnte Lösungen mit sehr kleinen Teilchen ist nach *Mie*[18])

$$K = N\ V \frac{6\pi}{\lambda'}\ \mathrm{Im}\left(\frac{n_0^2 - n'^2_1}{2n_0^2 + n'^2_1}\right),$$

worin N die Zahl der Teilchen im Kubikmillimeter, V das Volum eines Teilchens, λ' die Wellenlänge im Wasser, n_0 den Brechungsexponenten des Wassers, n'_1 den komplexen Brechungsexponenten des Goldes bedeuten. Das Symbol Im (——) bedeutet, daß der imaginäre Teil des komplexen Ausdrucks zu nehmen ist.

Dies stimmt mit der Erfahrung überein, da die Goldlösungen bei Größen zwischen 2 bis ca. 40 $\mu\mu$ nur wenig in der Farbe verschieden sind, vorausgesetzt, daß die Goldteilchen durch regelmäßiges Wachstum entstehen und nicht durch Teilchenvereinigung (beginnende Koagulation usw.) Störungen eingetreten sind.

Bei gröberen Teilchen verschiebt sich das Maximum der Absorption gegen Rot, und die Flüssigkeiten erscheinen im durchfallenden Lichte violett oder blau, sie enthalten dann im allgemeinen gelbe oder rote (bzw. rote oder braune) Ultra-

---

[12]) Eine ähnliche Rechnung bezüglich der Gase hat vorher *F. Hasenoehrl* [Sitzungsber. d. Akad d Wiss. Wien 111, 2a, 1229—1663 (1902)] durchgeführt, bei welcher die beiden Energieverluste nicht getrennt behandelt sind. Die beiden Rechnungen führen zu den gleichen Resultaten, wie *Lampa* gezeigt hat.

[18]) *G Mie*, Koll. Zeitschr. 2, 129—133 (1907). Ann d. Phys. (4) 25, 377 (1908). Bei größeren Teilchen ist die Formel zu erweitern.

mikronen, jedoch trifft man öfter Ausnahmen von dieser Regel[14]).

Bezüglich der diffusen Strahlung der Goldlösungen mit sehr kleinen Teilchen gilt nach *Mie* für den Zerstreuungskoeffizienten die *Rayleigh*sche Formel:

$$N \cdot \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda'^4} \cdot \left| \frac{n_0^2 - n_1'^2}{2n_0^2 + n_1'^2} \right|^2,$$

in welcher V, N usw. dieselbe Bedeutung haben wie vorher, und durch die Vertikalstriche angedeutet wird, daß der absolute Betrag des zwischen ihnen stehenden komplexen Wertes zu nehmen ist[15]). Dieser überwiegt derart den aus dem *Rayleigh*schen Gesetz bekannten Einfluß des Faktors λ'^{-4}, daß die Strahlungskurven für Gold einen ganz anderen Verlauf nehmen als die für isolierende Teilchen aus *Rayleighs* Gesetz zu berechnenden Kurven.

Aus der Theorie ergibt sich, daß der Verlauf der Strahlungskurve für verschiedene Teilchengrößen ein ähnlicher ist, und daß bei gleichem Goldgehalt ($N \cdot V =$ Konst.) die Ordinaten der Strahlungskurven den Teilchenvolumina proportional sind. Auch diese Folgerung wird durch die Erfahrung annähernd bestätigt.

Aus Messungen von *Steubing*[17]) geht hervor, daß die diffuse Strahlung nur einen geringen Bruchteil der ganzen Absorption ausmacht, und daß sie um so schwächer wird, je kleiner die Teilchen sind. Während die Absorption für Flüssigkeiten von 20 $\mu\mu$ und 36 $\mu\mu$ fast dieselbe ist, zeigt sich bei ihnen eine bedeutende Verschiedenheit in der Intensität der Strahlung. Schon bei

---

14) Mit der Tatsache, daß das Absorptionsmaximum sich bei gröberen Zerteilungen stark nach Rot verschiebt, die Zerteilung also in der Regel violett oder blau erscheint, stimmen auch Versuche über das Zentrifugieren von Goldhydrosolen überein, die von *Hedwig Robitschek* (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss Wien 121, IIa) auf Veranlassung von *Lampa* ausgeführt wurden. Es zeigte sich, daß die blaufärbenden Goldteilchen vorwiegend auf den Boden des Gefäßes sanken. *Faraday* hat aber schon gefunden, daß rotfärbende Goldteilchen sich manchmal schneller zu Boden setzen als blaufärbende, und ähnliches haben wir oft beobachtet.

15) Für größere Teilchen sind auch hier Faktoren a, b usw. einzusetzen; vergl. *Mie*, Anm. 13.

20 $\mu\mu$ ist sie sehr gering, und sie würde bei Teilchen von 2 bi 4 $\mu\mu$ ganz unter den Bereich des Meßbaren sinken.

Optisch verhalten sich also derartige Lösungen mit kleinc Amikronen ganz wie homogen geloste Farbstoffe. Erst bei vi(gröberen Verteilungen des Metalls ist ein Teil der Gesamt absorption auf die diffuse Zerstreuung zurückzuführen, di dann im Gebiet der groben Zerteilungen wesentlich die Farb beeinflußt.

Es handelt sich also bei der Farbe feinerer Gold hydrosole nicht, wie früher vielfach fälschlich angenomme wurde, um eine Farbe trüber Medien, analog dem Blau de Himmelslichts, sondern um spezifische Absorption von Äther wellen, deren Art sich aus den optischen Konstanten des Metall berechnen läßt. Die diffuse Zerstreuung spielt dabei eine gan: untergeordnete Rolle.

Das von feinen Ultramikronen bei Seitenbeleuchtung diffu: zerstreute Licht ist bekanntlich linear polarisiert, um so voll ständiger, je feiner die Teilchen sind.

Nach *Mie*[16]), *Ehrenhaft, Steubing*[17]) ist auch das vor kleinen Metallteilchen diffus zerstreute Licht linear polarisiert nicht elliptisch, wie irrtümlicherweise oft behauptet wurde *Mie*[16]) hat diese Polarisation in Abhängigkeit von der Teil chengröße eingehend theoretisch behandelt. Dabei ergab sich daß kleine Goldteilchen in der Richtung senkrecht zum einfallenden Strahle vollständig linear polarisiertes Licht aussenden, nach anderen Richtungen aber nur teilweise polarisiertes Licht, daß sehr grobe Teilchen, 160 $\mu\mu$ und darüber, ein Maximum der Polarisation bei ca. 120° besitzen, und daß sie unverhältnismäßig mehr Licht in der Fortpflanzungsrichtung des beleuchtenden Strahles aussenden als in der entgegengesetzten.

Die theoretische Optik der Metallkolloide, speziell des kolloiden Goldes, vermag demnach eine Reihe von Erscheinungen in Übereinstimmung mit der Erfahrung recht gut zu beschreiben;

[16]) *G. Mie*, Drudes Ann. d. Phys. (4) 25, 429 (1908).
[17]) *W. Steubing*, Drudes Ann. d. Phys. (4) 26, 329—371 (1908).

es sind dies insbesondere Farbe und Polarisation der durch ungestörtes Wachstum gebildeten Metallteilchen.

Alle diese Theorien setzen jedoch massive Erfüllung und annähernde Kugel- bzw. Würfelgestalt der Teilchen des kolloiden Goldes voraus. In Systemen mit derartigen Partikeln sind die kleineren Teilchen grün, gröbere braun bis orange gefärbt.

Es existieren jedoch auch sehr kleine braune Ultramikronen, die oft weniger Gold enthalten können als die grünen Teilchen roter Hydrosole. Kolloide Goldlösungen, die aus derartigen braunen Teilchen bestehen, sind stets in der Durchsicht blau. Nach der Theorie von *Mie*[18]) sollten Goldhydrosole mit derart kleinen Teilchen (unter ca. $40\mu\mu$) rot erscheinen. Abweichungen von der Theorie sprechen dafür, daß deren Voraussetzungen, also massive Erfüllung bzw. Kugelgestalt der Teilchen nicht erfüllt sind[18]). In der Tat ist auch sowohl die Art der Raumerfüllung innerhalb der Teilchen als auch deren Gestalt von Einfluß auf die Farbe kolloider Goldzerteilungen.

Bezüglich der braunes Licht abbeugenden Teilchen läßt eine sehr große Zahl von Erfahrungstatsachen darauf schließen, daß sie tatsächlich meist nicht massiv mit Gold erfüllt sind. Denn immer, wenn grüne bzw. massiv erfüllte Teilchen roten kolloiden Goldes flockenartig zusammentreten (oder einander sehr genähert werden), tritt Farbenumschlag nach Blau ein, und die gebildeten Aggregate der Ultramikronen, selbst wenn diese amikroskopisch klein sind, erscheinen braun. Wenn man also kleine braune Teilchen antrifft, wird man zumeist schließen können, daß sie aus Konglomeraten von noch kleineren grünen zusammengesetzt sind.

Der Zusammentritt massiv erfüllter Partikel (Primärteilchen[19])) zu größeren, flockenartigen Gebilden (Sekundärteilchen[19])) ist auch die Ursache für den Farbumschlag nach blau

---

[18]) Hierin dürfte auch der Grund dafür zu suchen sein, daß die von *Fürth* [Phys. Zeitschr. 22, 80—87 (1921)] beobachteten Farben der gelben Teilchen gewisser Goldhydrosole in ihrer Abhängigkeit von der Teilchengröße von der *Mie*schen Theorie abweichen.

[19]) *Zsigmondy*, Lehrb. d. Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 17.

bei der Koagulation roter Goldhydrosole. Dabei vereinigt sich eine gewisse Anzahl grün abbeugender Teilchen zu einem Aggregat, das als Ultramikron nur braunes Licht zerstreut.

Die Farbenveränderung einfach aus der Teilchenvergrößerung zu erklären, geht nicht an. Sie tritt immer ein, gleichgültig ob Amikronen oder Submikronen sich vereinigen. In ersterem Falle kann der gebildete Komplex amikroskopisch klein bleiben und eine mehrere hundertmal kleinere Masse haben als ein sehr großes rotfärbendes Teilchen. Trotzdem sendet es braunes Licht aus, und die Flüssigkeit, die solche Teilchen enthält, erscheint im durchfallenden Lichte blau. Zusammentreten von Primärteilchen metallischen Goldes zu Sekundärteilchen bewirkt also Farbenumschlag von Rot in Blau.

Man kann kaum einen besseren Beweis als gerade diesen Farbenumschlag dafür finden, daß die Goldteilchen sich flockenartig (d. h. durch Zusammenlagerung) und nicht nach Art der Flüssigkeitströpfchen durch Teilchenverschmelzung zu größeren Tröpfchen vereinigen. Würde letzteres der Fall sein, so müßten die Ultramikronen von koaguliertem Golde (der blau durchsichtigen Goldzerteilungen) mit den durch Wachstum entstandenen (der roten Lösungen) identisch sein, wofern sie die gleiche Masse besitzen wie diese.

Kugelförmige Teilchen gleicher Masse und Anzahl müßten dann aber unbedingt auch den gleichen Farbenton erzeugen, unabhängig davon, ob sie durch normales Wachstum wie in den roten Lösungen oder durch Verschmelzen von kleineren Goldtröpfchen zu größeren entstanden sind. Tatsächlich sind aber Ultramikronen, die durch Teilchenvereinigung aus kleineren entstanden sind, stets anders gefärbt als die normalen der Hydrosole, auch wenn sie die gleiche Masse besitzen wie diese. Sie können also nicht mit den ersteren identisch sein.

Als weitere Konsequenz dieser Betrachtung ergibt sich noch die wichtige Folgerung, daß nicht die Oberflächenverkleinerung des Goldes wesentlich bei der Koagulation ist; denn diese kann — selbst wenn man ein Durchbrechen der Wasserhüllen, welche die Teilchen umgeben, annimmt — nur eine verhältnismäßig geringe sein, da ja die Gesamtoberfläche aller

Teilchen nur nach Maßgabe der sich unmittelbar berührenden Kanten und Flächen verkleinert wird.

Über den Einfluß des Abstandes der Goldteilchen auf die Färbung des kolloiden Goldes gaben Versuche von *Kirchner* und *Zsigmondy*[20]) unmittelbaren Aufschluß. Gelatinehäutchen, die Gold in kolloider Zerteilung enthalten, erscheinen nach dem Trocknen in der Durchsicht blau. Beim Anfeuchten des Häutchens quillt die Gelatine, die Goldteilchen werden dadurch voneinander entfernt und die Farbe schlägt von blau nach rot um. Beim erneuten Trocknen und Schrumpfen des Häutchens wird es wieder blau; beim Anfeuchten wieder rot, u. s. f.[21]).

Analoge Verhältnisse liegen vor bei der reversiblen Farbänderung von kaseinhaltigen hochroten Goldhydrosolen[22]) unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien (vgl. Kap. 35). Bei bestimmten Mengenverhältnissen von Gold und Kasein bewirken kleine Mengen von Säuren einen Farbumschlag in blau, der durch Zusatz von Ammoniak wieder rückgängig gemacht werden kann. Die Säure bewirkt hier eine starke Annäherung der Goldteilchen, wahrscheinlich infolge einer Flockung des Kaseins[23]), mit dem die Goldteilchen vereint sind. Der irreversible Zusammentritt wird jedoch bei genügender Menge anwesenden Kaseins verhindert. Durch Ammoniak wird das Kasein peptisiert und die Abstände der goldhaltigen Partikeln vergrößern sich (Rotfärbung).

Es ist zu ersehen, daß der Abstand der Teilchen in kolloidem Golde einen großen Einfluß auf dessen Farbe haben kann. Dieser kommt allerdings nur in Fällen zur Geltung, in denen sich die Teilchen sehr stark nähern bzw. sogar berühren können. Bleiben die Teilchen durch größere Mengen angelagerter fremder Substanzen weiter voneinander entfernt (z. B. im *Cassius*schen Purpur, siehe Kap. 36), so bleibt die rote

[20]) *Kirchner* u. *Zsigmondy*, Drudes Ann. d. Physik (4) 15, 573—595 (1904).

[21]) Eine ähnliche Beobachtung war bereits von *Faraday* [Phil. Trans. 1857 (154)] gemacht worden (vergl. auch *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 113).

[22]) *Zsigmondy*, Nachricht. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1916 S. 28.

[23]) ibid. S. 16.

Farbe bestehen, selbst wenn das Hydrosol durch Elektrolyte koaguliert wird.

Zur Erklärung des erwähnten Farbenumschlages nahm *Kirchner*[24]) auf Grund der *Planck* schen[25]) Dispersionstheorie für isotrope Dielektrika an, daß eine Annäherung der als Resonatoren betrachteten Teilchen die Blaufärbung beim Eintrocknen mit Gold gefärbter Gelatinehäutchen bewirke Diese Annäherung der Teilchen hat nach *Kirchners* Theorie eine Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen Rot hin, auch eine Erhöhung und Verbreiterung desselben zur Folge in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Gegen die Annahme der optischen Resonanz der Metallteilchen selbst hat aber *Mie*[16]) berechtigte Bedenken erhoben, so daß eine Klärung dieser Frage noch aussteht.

Eine vollständige optische Theorie der Metallkolloide wird jedenfalls auch den Farbenumschlag, welcher zu den charakteristischen Eigenschaften des kolloiden Goldes und anderer Metallkolloide gehört, zu berücksichtigen haben.

Auch die Gestalt der Teilchen im kolloiden Golde ist von Einfluß auf dessen Farbe.

Zsigmondy[26]) fand, daß gelegentlich Rubingläser bei der Herstellung blau wurden, obwohl eine flockenartige Aggregation der Teilchen unter Bildung von Sekundärteilchen unter den vorliegenden Umständen nicht anzunehmen war. Es wurde angenommen, daß unregelmäßiges Wachstum, vielleicht Bildung submikroskopischer, strahlenförmiger Kristalldrusen die Blaufärbung verursachte.

Eine ähnliche Erscheinung wurde von *Reitstötter*[27]) bei der Untersuchung von Goldhydrosolen festgestellt, die durch Reduktion mittels Hydroxylaminchlorhydrat gewonnen waren.

---

[24]) *F Kirchner*, Bericht d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **54**, Math.-Phys. Kl. 261—266 (1902).

[25]) *M Planck*, Drudes Ann. d. Physik (4) **1**, 69—122 (1900); Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1902 S. 470—494.

[26]) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide 1915 S. 133—134.

[27]) *Reitstötter*, Inaug.-Diss. Göttingen 1917 S. 14—16.

In genügend alkalischer Lösung entstanden hier trotz Anwendung von Keimen stets tiefblaue Hydrosole. Da Goldoxydul als etwa färbender Bestandteil nur in Spuren nachgewiesen wurde und flockenartiger Zusammentritt von Primarteilchen zu Polyonen nach den Herstellungsbedingungen nicht zu erwarten war, so wurde die blaue Farbe dieser Hydrosole auf unregelmäßiges, vielleicht strahliges Wachstum der Teilchen zurückgeführt.

Weiterhin wurde von *Reitstötter* [28]) gefunden, daß Zusatz gewisser kolloid gelöster Stoffe, die auch als Schutzkolloide wirken, zu einem goldhaltigen Reduktionsgemisch zu blauen Hydrosolen führte, auch dann, wenn man Keime hinzugefügt hatte. Es deutet diese Erscheinung auf ein unregelmäßiges Wachstum der einzelnen Teilchen hin, das darauf zurückzuführen ist, daß die Teilchen der zugesetzten Schutzkolloidlösung sich mit den hinzugefügten Keimen vereint haben und diese teilweise bedecken. Auf diese Weise wird ein nach allen Dimensionen gleichartiges Wachstum verhindert. Die in fast allen derartigen Fällen beobachtete Verzögerung des Teilchenwachstums spricht gleichfalls für diese Annahme.

Diese Beobachtungen, besonders die letztgenannte, sprechen dafür, daß bei dem ungleichartigen Heranwachsen von Goldteilchen, d. h. bei Entstehung von Partikeln, die von der Kugel- bzw. Würfelform stark abweichen, blau gefärbte Hydrosole entstehen.

Damit steht in guter Übereinstimmung eine Theorie von *Gans* [29]), der die Anschauungen von *Mie* [16]) auf Rotationselipsoide ausdehnte, wodurch der Einfluß der Teilchengestalt auf die Farbe berücksichtigt werden konnte. Als hierfür wesentlich interessierendes Resultat ergab sich, daß mit zunehmender Näherung des Rotationselipsoides an die Blättchen- oder Stäbchenform sich das Absorptionsmaximum nach den größeren Wellenlängen verschiebt und bedeutend höher wird, also zur Bildung blauer Lösungen Veranlassung gibt [30]).

---

[28]) Inaug.-Diss 1917 S 40.

[29]) *Gans*, Ann. d. Physik (4) 37, 888 (1922)

[30]) Die Rechnungen von *Gans* sind beschränkt auf Teilchen, die klein sind gegenüber den Wellenlängen des Lichtes Ein Einwand gegen die

Einen sicheren Beweis dafür, daß die Gestalt der Metallultramikronen für die durch sie hervorgerufenen Farben mitbestimmend ist, hat *Siedentopf*[31]) erbracht. Drückt man Goldsubmikronen zwischen Deckglas und Objektträger des Kardioid-Ultramikroskops, so werden grüne Teilchen braun. Dabei kann der Farbenwechsel sowohl auf Plattdrücken von kleinen Würfeln wie auf einer Orientierung von Blättchen oder Stäbchen senkrecht zur Druckrichtung beruhen.

Über den Einfluß der Gestalt von Teilchen auf die Farbe kolloid zerteilten Goldes geben auch Versuche von *Ambronn* und *Zsigmondy*[32]) Aufschluß, sie fanden, daß anisotrope kolloide Goldteilchen, die in Gelatine eingebettet sind und gleichsinnig orientiert werden, je nach der Schwingungsrichtung des einfallenden polarisierten Lichtes rote oder blaue Färbungen des Praparates verursachen (vgl. Kap. 21 S. 105).

Für die Farbe des kolloiden Goldes kommen also die folgenden Faktoren maßgebend in Betracht: die chemische Zusammensetzung der Teilchen, ihre Größe, Raumerfüllung (Teilchenabstand) und ihre Gestalt.

In roten Goldhydrosolen bestehen die färbenden Teilchen aus metallischem Gold. Sie sind relativ klein, massiv erfüllt und weichen von der Würfelgestalt nicht erheblich ab. Im Ultramikroskop erscheinen sie grün[33]).

Die blaue Färbung von Goldhydrosolen kann verschiedene Ursachen haben. Einmal kann die Reduktion unvollkommen geblieben und an Stelle von Gold ganz oder teilweise blaues Goldoxydul gebildet sein. Bei vollständiger Reduktion kann Blaufärbung eintreten, wenn die Flüssigkeit sehr große, massiv er-

---

oben erwähnte Auffassung ist auf Grund von Beobachtungen *Siedentopfs* bei *Zsigmondy*, Kolloidchemie 3. Aufl. S. 167 Anm. 3 zu finden.

[31]) *Siedentopf*, Verh d. dtsch. phys Ges **12**, 6—47 (1910).

[32]) *Ambronn* u *Zsigmondy*, Ber. d kgl sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **51**, Math.-Phys. Kl. naturw. Teil S 13—15 (1899).

[33]) Eine anschauliche Zusammenstellung der Farben roter Goldhydrosole mit abgestuften Teilchengrößen in Durchsicht und Aufsicht und der dazugehörigen gefärbten Tyndallkegel und ultramikroskopischen Bilder geben die farbigen Tafeln bei *Zsigmondy*, „Über Kolloidchemie" (mit Anm. versehene 2. Aufl. d. Stuttgarter Vortrages), Leipzig 1925.

füllte Submikronen enthält. Blaue Goldhydrosole können jedoch auch Sekundärteilchen jeder Größe enthalten, die durch flockenartigen Zusammentritt kleinerer massiv erfüllter Teilchen entstehen. Schließlich können auch ungleichförmig gebaute Teilchen, die von der Würfelform stark abweichen, Blaufärbung des kolloiden Goldes verursachen. Im Ultramikroskop erscheinen die Teilchen blauer Goldhydrosole in gelben und braunen bis orangenen Farbtönen.

Diese Regeln gelten ganz unabhängig davon, ob das Gold in wäßrigen oder organischen Flüssigkeiten, in Glassubstanz oder in Gasen kolloid zerteilt ist. Sie sind also ganz unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Zerteilungsmittels oder der die Goldteilchen berührenden Materien.

Aus diesen Umständen allein ist schon die Unfruchtbarkeit ausschließlich chemischer Theorien der Färbung des kolloiden Goldes zu ersehen.

Kapitel 25.

Elektrisches Verhalten des kolloiden Goldes.

Bringt man ein Goldhydrosol in ein elektrisches Feld, so wandern die Teilchen zur Anode[1]). Sie tragen demgemäß eine elektrische Ladung, und zwar negativen Vorzeichens. An der Anode werden die Teilchen abgesetzt oder koaguliert, ebenso an einer Membran, die den Wanderungsweg der Teilchen im elektrischen Felde versperrt.

Die Wanderungsgeschwindigkeit von Goldteilchen unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz wurde zuerst von *Whitney* und *Blake*[1a])[4]), später von *Burton*[2]) und von *Galecki*[3])[4]) makroskopisch im U-Rohr bestimmt. Es ergab sich, daß

[1]) *Zsigmondy*, Liebigs Ann 301, 30 (1898)

[1a]) *Whitney* u *Blake*, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

[2]) *Burton*, Phil Mag. (6) 11, 440 (1906).

[3]) *Galecki*, Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 174—206 (1912).

[4]) Von einer Mittelung der Einzelwerte und gewisser festgestellter Eigentümlichkeiten dialysierter Goldhydrosole im elektrischen Felde soll hier abgesehen werden, weil Unregelmäßigkeiten im Potentialgefälle und dessen

ihre absolute Beweglichkeit von der gleichen Großenordnung ist wie die anderer Kolloidteilchen und der meisten Ionen (ausgenommen H' und OH')[5]. *Burton* fand z. B. für die Teilchen eines durch elektrische Zerstäubung hergestellten Hydrosols eine Wanderung von 2,16 μ/sec für 1 Volt/cm Spannungsabfall.

Zum gleichen Resultate gelangte *Svedberg*[6], der die Beweglichkeit von Goldteilchen[7] von etwa 120 μμ Durchmesser im elektrischen Felde unmittelbar ultramikroskopisch maß. Er fand bei Anwendung von Wechselstrom[8] bei einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm die von einem Teilchen zurückgelegten Wege zu 1,60 bis 1,75 μ/sek.

Es erhebt sich die Frage nach dem Ursprung der Ladung der Goldteilchen.

Es sei gleich vorweggenommen, daß gesicherte Vorstellungen hierüber erst in den Anfängen vorhanden sind.

Man könnte an die Aufladung nach Art einer Mizelle etwa analog der kolloiden Zinnsäure denken. Dann müßte eine dissoziierende Goldverbindung am Aufbau der Partikeln beteiligt sein. Das Anion müßte am Teilchen haften, ein Kation wäre abdissoziiert.

Goldverbindungen, zumal sauerstoffhaltige, sind in gewissen Goldhydrosolen nachgewiesen[9] (vgl. Kap. 28). Solche Systeme enthalten unter Umständen nur eine einzige Art von Teilchen[9]; diese sind dann zusammengesetzt aus Gold und Goldsauerstoffverbindungen. Man kann sie als Analoga des *Cassius*schen Purpurs (vgl. Kap. 36) betrachten. In diesen speziellen Fällen ist die obige Deutung des Ursprunges der elektrischen Teilchenladung nicht von der Hand zu weisen.

Verschiedenheiten bei den einzelnen Versuchen nicht berücksichtigt wurden, die für die Bestimmung der Beweglichkeiten wichtig sind. Es ist geplant, diese Versuche bei geeigneterer experimenteller Anordnung zu wiederholen.

[5]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 47.

[6]) *Svedberg*, Kolloidzeitschr. 24, 156—165 (1919).

[7]) Die Goldhydrosole wurden unter Anwendung von Keimen durch Reduktion mit Wasserstoffperoxyd (vergl. Kap. 15) gewonnen.

[8]) Um den störenden Einfluß der Polarisation auszuschalten.

[9]) *Thiessen*, Zeitschr f. anorg. Chemie 134, 393—403 (1924).

In typischen hochroten Goldhydrosolen (z. B. Au_F) fehlen jedoch irgendwelche chemische Verbindungen des Goldes vollkommen (vgl. Kap. 28) und kommen daher als aufladende Bestandteile der Teilchen nicht in Betracht.

Es ist indes damit zu rechnen, daß im Hydrosol anwesende Ionen von den Goldteilchen adsorbiert werden und zu deren Aufladung beitragen. Einen Hinweis darauf, welche Ionenart als Ursache für die elektrische Ladung von im Wasser kolloid zerteiltem Gold eine anscheinend bevorzugte Rolle spielt, gibt die Wirkung sehr geringer Mengen Alkalis auf die Entstehung und das Verhalten von Goldhydrosolen.

Goldhydrosole, die in unmittelbarer Anlehnung an ein von *Faraday*[10]) (vgl. Kap. 1) angegebenes Verfahren dargestellt wurden durch Reduktion von Goldchlorid mit kompaktem Phosphor, wurden grobteilig und setzten bald ab. Eine Modifikation dieses Verfahrens durch Hinzufügen von so viel Kaliumkarbonat, daß die Lösung bereits alkalisch reagiert, führt zu äußerst feinteiligen, sehr stabilen Goldhydrosolen (Au_P) [11]) (vgl .Kap. 6). Desgleichen führt das Verfahren von *Donau*[12]) (vgl. Kap. 7) (Einleiten von CO in eine sehr verdünnte Lösung von $AuCl_4H$), das in unveränderter Form vielfach ungleichteilige und recht instabile Goldhydrosole liefert, zu gleichmäßigeren, feineren und stabileren Goldzerteilungen, wenn man vor der Reduktion etwas Kaliumkarbonat hinzufügt[13]).

Auch Goldhydrosole, die nach *Bredig*[14]) (vgl. Kap. 3) durch Zerstäuben von kompaktem Gold im elektrischen Lichtbogen hergestellt wurden, wurden feinerteilig und stabiler, wenn man dem Wasser, in dem die Zerstäubung stattfindet, von vornherein etwas Alkali hinzufügt. Alle diese Erfahrungen sprechen dafür, daß Hydroxylionen oder Karbonationen be-

---

[10]) *Faraday*, Phil. trans. (1857) 145.

[11]) *Zsigmondy*, Lehrb. d Kolloidchemie 3. u. 4. Aufl S. 154.

[12]) *Donau*, Monatsh. f. Chemie 26, 525—530 (1905)

[13]) *Zsigmondy*, Nachrichten d. kgl Ges d Wiss Göttingen, Math.-Physik. Kl. S. 11 u 12 (1916).

[14]) *Bredig*, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 514 (1898); Zeitschr. f. angew Chemie 1898, 951—954; Anorg. Fermente, Leipzig 1901, S. 24.

sonders beteiligt sind an der Aufladung der Teilchen in Goldhydrosolen. Wir dürfen annehmen, daß diese an den Goldteilchen adsorbiert werden und an der inneren Belegung einer *Helmholtz*schen Doppelschicht[15]) teilnehmen. Die äußere Belegung wird dann von jeweils vorhandenen Kationen (Alkaliionen bzw. Wasserstoffionen) gebildet.

Unter diesen Umständen müßten die Goldteilchen spezifische chemische Reaktionen von Karbonat- oder Hydroxylionen aufweisen; d. h. Kationen, die mit ihnen unlösliche Verbindungen bilden und auf diese Weise die freien Hydroxylionen an der Oberfläche der Goldteilchen vermindern, müßten diese besonders stark entladen und demgemäß zum Koagulieren bringen (vgl. Kap. 26).

Diese Frage ist einer experimentellen Prüfung zugänglich. Ein Ansatz dazu bietet sich anscheinend in der Einwirkung von Kupferchlorid ($CuCl_2$) auf gewisse Goldhydrosole[16]).

Bereits ein Bruchteil der Mengen, die sonst bei zweiwertigen Kationen Koagulation hervorrufen, genügte zur Fällung von Formolgold[16]).

Dieses Verhalten kann seine Erklärung darin finden, daß in dem alkalischen Formolgold die an den Teilchen adsorbierten, an der Aufladung beteiligten Hydroxylionen oder Karbonationen verschwinden, indem sie mit dem Kupfer(2)ion das unlösliche Kupfer(2)hydroxyd oder Karbonat bilden. Die dadurch hervorgerufene Verminderung der Ladung führt zur Koagulation.

Indes sind zur Sicherstellung der obigen Auffassung weitere derartige Beobachtungen nötig. Es scheint jedoch, daß man auf diesem Wege sich der Erkenntnis der vorliegenden Verhältnisse nähern könnte.

Die Beobachtungen von *Kautzky* u. *Pauli*[17]) bzw. *Adolf* u. *Pauli*[18]), daß nach der Flockung weitgehend dialysierter

---

[15]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 48—51a.

[16]) *Zsigmondy*, Nachr. d. kgl Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. (1916) S. 12—14.

[17]) *Kautzky* u. *Pauli*, Kolloidchem Beihefte 17, 294 (1923).

[18]) *Adolf* u. *Pauli*, Kolloidzeitschr. 34, 29 (1924).

Formolgoldhydrosole die überstehende Flüssigkeit saure Reaktion zeigt, konnte gleichfalls durch an den Goldteilchen adsorbierte Hydroxylionen erklärt werden[19]). Denn man kann allgemein annehmen, daß bei Aufladung der Goldteilchen durch Anionen des Wassers oder irgendeiner Säure, die unter Umständen als geringe Verunreinigung im angewandten Wasser vorhanden sein kann, nach der Koagulation durch Neutralsalze die Aktivität der überstehenden Flüssigkeit zunehmen muß.

Möglicherweise beteiligen sich auch andere im Hydrosol anwesende Anionen oder auch Elektronen an der Aufladung der Goldteilchen[19a]). Für die Prüfung einer derartigen Annahme fehlt es indes zurzeit noch an gesichertem experimentellem Material.

Auch in Goldhydrosolen vorhandene Kationen können die in Erscheinung tretende Ladung der Teilchen und die Beständigkeit des Systems beeinflussen. *Wiegner*[20]) fand, daß man je nach der Art des bei der Herstellung von Goldhydrosolen angewandten Alkalikarbonates mehr oder weniger beständige Hydrosole gewinnen kann. Die Stabilität der kolloiden Goldlösungen ist am größten bei Benutzung von Lithiumkarbonat, am kleinsten bei Cäsiumkarbonat, wobei sich die Kationen hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Beständigkeit der bei ihrer Anwesenheit hergestellten Goldhydrosole in folgender Reihe anordnen:

Li Na K Rb Cs

Von diesen Ionen ist das Lithium am stärksten, das Cäsium am schwächsten hydratisiert. Die Größe der Wasserhüllen scheint demgemäß die Stabilität der Teilchen stark zu beeinflussen. Es sei daran erinnert, daß bei der Koagulation der Goldhydrosole (vgl. Kap. 26) die Kationen hinsichtlich ihrer

[19]) Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß jede Möglichkeit einer Abgabe von freier Säure aus der Dialysemembran an das Goldsol ausgeschlossen sein muß, ehe die obige Erklärung der genannten Erscheinung nötig wird.

[19a]) Vergl. z. B. die Auffassung von *Noyes* (Journ. Am. Chem. Soc. vol. 27 Nr. 2 p. 85) 1905.

[20]) *Wiegner*, Persönliche Mitteilung an die Verfasser.

fällenden Wirkung sich derart anordnen, daß die am stärksten hydratisierten schwächer koagulieren als die mit kleineren Wasserhüllen umgebenen. Die den Grad der Stabilität von Goldhydrosolen beeinflussende Kationenreihe ist also sinngemäß der für die koagulierende Wirkung der gleichen Ionen festgestellten Anordnung analog, und zwar entspricht hier einer geringeren Fällungswirkung eines Kations eine größere Stabilität des bei seiner Anwesenheit hergestellten Goldhydrosols und umgekehrt. Es scheint, als ob derartige Untersuchungen imstande sind, zur Erklärung des Ursprungs und der Art der Aufladung kolloider Goldteilchen wesentlich beizutragen.

Über die Größe der Teilchenladung[21]) an Goldteilchen können bislang auf gesicherter experimenteller Basis nur qualitative Angaben gemacht werden. *Billitzer*[22]) nahm an, daß die Ladung eines Kolloidteilchens klein sei gegen die eines einzelnen Ions. Ganz abgesehen davon, daß nach unseren heutigen Vorstellungen das elektrische Elementarquantum nicht unterschritten wird, ist obige Annahme aus folgenden Gründen nicht haltbar: Es müßten demnach zahlreiche Ultramikronen durch ein Ion entladen werden, und Zusatz von Elektrolyten müßte eine plötzliche Umkehr des Wanderungssinnes vieler Teilchen bewirken. Dies stimmt jedoch mit der Erfahrung nicht überein. *Galecki*[23]) wies nach, daß durch langsam steigenden Zusatz von Elektrolyten die Beweglichkeit eines Goldteilchens im elektrischen Felde, also seine Ladung, nur allmählich vermindert wird[24]). Demnach muß die Ladung eines Goldteilchens groß sein gegen die eines einwertigen Ions. Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daß die Goldteilchen trotz ihrer beträchtlichen Größe im großen ganzen im elektrischen Felde sich ebenso schnell bewegen wie Ionen. Sie müssen demnach eine vielfach größere Ladung tragen als diese.

---

[21]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 51.
[22]) *Billitzer*, Zeitschr. f. physik. Chemie 51, 129—166 (1905).
[23]) *Galecki*, Zeitschr f. anorg Chemie 74, 174—206 (1912).
[24]) Bezüglich der Absolutwerte vergl. dieses Kap. Fußn. 8.

Sehr aufschlußreich für die Erkenntnis der Teilchenladung und deren Größe erscheint die Annahme eines Ionenschwarms, der die Teilchen umgibt und ihr elektrisches Verhalten maßgebend bestimmt[25]).

Bei der Entladung der Goldteilchen können verschiedene Vorgänge in Erscheinung treten.

So können zum Goldhydrosol hinzugefügte Ionen mit an den Teilchen adsorbierten, an der Aufladung beteiligten Ionen unlösliche Verbindungen bilden und durch Verminderung der Ladungsträger Herabsetzung der Ladung verursachen. (Z. B. Einwirkung geringer Mengen von $Cu^{\cdot\cdot}$ auf alkalische Goldhydrosole, vgl. S. 136.)

Auch an Zurückdrängung der Dissoziation der an den Goldteilchen adsorbierten und der dazugehörigen Ionen der äußeren Belegung der Doppelschicht könnte beim Hinzufügen von Elektrolyten, besonders Neutralsalzen, gedacht werden. Indes sind die zur Koagulation nötigen Salzmengen so gering, daß man normalerweise stets im Gebiet vollständiger Dissoziation bleiben dürfte, falls man nicht in der Umgebung der Teilchen andere Konzentrations- und Dissoziationsverhältnisse annehmen möchte[25]).

Von allgemeinerer Bedeutung für die Entladung von Goldteilchen dürfte die Adsorption von positiv geladenen Ionen (Kationen) an die Goldteilchen beim Zusatz beliebiger Elektrolyten sein. Durch diesen Vorgang wird die negative Ladung der Goldpartikeln je nach der Menge der adsorbierten Kationen und deren Wertigkeit vermindert oder ganz aufgehoben. Nachdem die negativen Ladungen am Goldteilchen kompensiert sind, müßte bei gleichzeitiger weiterer Adsorption von Kationen sogar eine Umkehrung des Ladungssinnes eintreten. Diese wurde ebenso wie die allmähliche Verminderung der Ladung von *Galecki* unter dem Einfluß verschiedener Neutralsalze mit mehrwertigem Kation, die er Formolgoldhydrosolen zusetzte, tatsächlich festgestellt. Obige Auffassung über die Entladung

[25]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 51a und *Wiegner*, *Zsigmondy*-Festschrift (Koll. Zeitschr. 36) 341—351 (1925).

[26]) Vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie 2. Aufl. S. 583.

von Goldteilchen durch Elektrolyte wird auch dadurch bestätigt, daß man nach *Freundlich* die verschieden stark koagulierende Wirkung verschiedenwertiger Kationen (Wertigkeitsregel) durch den Verlauf der Adsorptionsisotherme darstellen kann[26] [27]).

Welcher von den genannten Prozessen bei der Entladung eintreten wird, wird von Fall zu Fall von den jeweiligen äußeren Umständen abhängen. Es können auch mehrere Vorgänge gleichzeitig verlaufen und sich in ihren Wirkungen addieren.

Die bisherige Kenntnis der Ursache und Art der Ladung kolloiden Goldes läßt sich nach dem vorher Mitgeteilten kurz in folgendem zusammenfassen:

Die Teilchen in Goldhydrosolen sind negativ geladen. Der Wert ihrer Ladung beträgt ein Vielfaches der Ladung eines einwertigen Ions. Die Beweglichkeit der Goldpartikeln im elektrischen Felde ist der Größenordnung nach die gleiche wie die der meisten anderen Kolloidteilchen oder auch vieler Ionen.

An der Aufladung der Goldteilchen sind augenscheinlich adsorbierte Hydroxylionen bzw. Karbonationen maßgebend beteiligt. Auch andere adsorbierte Ionen und ebenso Elektronen sind als Ladungsträger nicht auszuschließen.

Die Entladung der Goldteilchen kann entweder durch Verminderung der Ladungsträger (Entstehung unlöslicher Verbindungen mit Hydroxylionen oder deren Neutralisation) verursacht werden oder durch Adsorption entgegengesetzt (positiv) geladener Ionen. Auch eine Umladung der Goldteilchen durch Aufnahme von Kationen ist möglich.

Schließlich ist neben der eigentlichen Entladung auch eine Herabsetzung der Potentialdifferenz der Teilchen gegen das Medium durch Zusammenziehung eines die Partikeln umgebenden Ionenschwarmes möglich. Die Wirkung eines derartigen Vorganges ist den Folgen einer wirklichen Entladung sehr ähnlich (vgl. dieses Kapitel Anm. 25).

---

[27]) Auch Änderungen in der Anordnung eines die Teilchen umgebenden Ionenschwarmes könnte die Ladung scheinbar herabsetzen (vergl. diese Kap. Anm. 25).

Kapitel 26.

Koagulation des kolloiden Goldes

Anwesenheit geringer Elektrolytmengen beeinflußt hochrote Goldhydrosole nicht merklich. Beim Überschreiten einer gewissen geringen Konzentration (Schwellenwert) wird jedoch ein Umschlag über violett nach blau beobachtet, begleitet von einer zunehmenden Trübung des Präparates. Nach einigem Stehen setzt sich das Gold in Gestalt eines mehr oder weniger feinen, zumeist schwarzblauen, feinpulvrigen Niederschlages ab. Die gleiche Erscheinung wird beobachtet, wenn ein reines Goldhydrosol durch Ultrafiltration sehr weitgehend konzentriert wird. Man bezeichnet diese Erscheinung als Koagulation.

Im Ultramikroskop stellt sich die Fällung eines Formolgoldhydrosoles durch Elektrolyte folgendermaßen dar: Die ursprünglich grünen Teilchen machen mehr oder weniger schnell braunen Ultramikronen Platz (Sekundärteilchen oder Polyone). (Vgl. Kap. 24.) Gleichzeitig vermindert sich ihre Zahl. Da der Goldgehalt der gleiche bleibt, entstehen die braunen Teilchen durch Zusammentritt kleinerer grüner. Entsprechend ihrer Vergrößerung steigt auch die Helligkeit der Ultramikronen während der Koagulation.

Bei allmählich steigendem Zusatz kleinerer Mengen von Elektrolyten nimmt auch die Wanderungsgeschwindigkeit der Goldteilchen im elektrischen Felde fortschreitend ab, entsprechend ihrer allmählichen Entladung (vgl. Kap. 25). Noch bevor diese vollständig ist, tritt weitgehende Koagulation unter deutlichem Farbumschlag ein.

Über den zeitlichen Verlauf der Elektrolytkoagulation in Goldhydrosolen wurden Aufschlüsse gewonnen durch Messungen der Änderung der Viskosität, vor allem aber der Farbe, und ultramikroskopisch durch Feststellung der Abnahme der Teilchenzahlen. *Galecki*[1]) fand, daß nach Zusatz von Elektrolyten zu Formolgoldhydrosolen die Viskosität einen kleinsten

[1]) *Galecki*, *Zsigmondy*-Festschrift (Kolloidzeitschr. 36) 154—167 (1925)

Wert zeigt in dem Moment, „wo die rote Farbe der Goldhydrosole den ersten Umschlag in violett bekommt und die Submikronenzahl[2]) stetig abzunehmen anfängt". Quantitative Schlüsse aus den Änderungen der inneren Reibung zu ziehen erscheint nicht angängig, da diese von zu vielen, im einzelnen hier nicht festgestellten Faktoren abhängt.

Änderungen des Farbtones von Goldhydrosolen während der Koagulation wurden von *Zsigmondy*[3]) zu Messungen ihres zeitlichen Verlaufes angewandt. Es wurden dadurch wichtige Aufschlüsse gewonnen. *Mukherjee* und *Papakonstantinou*[4]) benutzten spektroskopische Messungen zu Untersuchungen über die Koagulation von Formolgoldhydrosolen.

Die unmittelbare ultramikroskopische Feststellung der Verringerung der Teilchenzahlen zur Verfolgung des Koagulationsvorganges wurde vielfach mit besonders gutem Erfolge angewandt. Auf diesem Wege wurde die Einwirkung von Elektrolyten auf Goldhydrosole studiert durch *Zsigmondy*[7]), *Reißig*[5]), *Galecki*[6]), *Westgren* und *Reitstötter*[8]) und *Westgren*[9]). Auf die Ergebnisse der mit den meisten dieser Methoden erhaltenen Werte wird weiter unten im einzelnen zurückzukommen sein.

Die Deutung der Koagulation auf chemischer Grundlage führt nicht zu einer ausreichenden, den Tatsachen genügenden Erklärung. Vor allem spricht gegen eine chemische Deutung, daß die Koagulation nicht an eine bestimmte Art von Elektrolyten gebunden ist. Neutralsalze aller Art, Säuren und Basen fällen Goldhydrosole aus. Nimmt man die Bildung einer un-

---

[2]) Diese wurde durch ultramikroskopische Auszählung ermittelt.

[3]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 600 (1918).

[4]) *Mukherjee* u. *Papakonstantinou*, Trans. chem. Soc Vol. 117, 1563—1573 (1920).

[5]) *Reißig*, Ann. d. Physik (4) 27, 186 (1908).

[6]) *Galecki*, Zeitschr. f anorg. Chem. 74, 174—206 (1912).

[7]) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 90 und Nachrichten der kgl. Ges. zu Göttingen 1917 und Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 600 (1918).

[8]) *Westgren* u. *Reitstötter*, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 750—762 (1918).

[9]) *Westgren*, Arkiv f. Kemi 7 Nr. 6 (1918).

löslichen Goldverbindung bei der Koagulation an, so mußte diese oder ihre Umwandlungsprodukte im Koagulat aufzufinden sein. Die Niederschläge aus hochroten, gut bereiteten Formolgoldhydrosolen, in denen die Koagulation durch Kochsalz bewirkt wurde und genau in der oben beschriebenen Weise erfolgte, sind jedoch vollkommen auswaschbar und bestehen aus reinem Gold, das nur Luft und Wasser in wechselnden Mengen adsorbiert oder in feinen Hohlräumen eingeschlossen enthält[10]). (Vgl. Kap. 28.)

Billitzer[11]) nahm an, daß ein Ion viele Goldteilchen entlade und dadurch deren Vereinigung herbeiführe. Dies stimmt jedoch mit der Ladungsgroße von Goldteilchen nicht überein. (Vgl. Kap. 25.)

Nach *Galecki*[6]) beruht im Anschluß an Vorstellungen von *Wiegner*[12]) der Vorgang der Koagulation von Goldhydrosolen auf einer Anlagerung weitgehend entladener Teilchen an größere, im Hydrosol vorhandene Partikeln, die als Koagulationszentren dienen[12a]).

Eine gute Basis für einen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse gaben Messungen der Geschwindigkeit der Koagulation.

Diese wurde an Goldhydrosolen, die nach einem Verfahren von *Paal* dargestellt waren (vgl. Kap. 37), zunächst von *Reißig*[5]) ultramikroskopisch untersucht. Er fand, daß die Anzahl der Kolloidteilchen unter dem Einfluß von Elektrolyten anfangs rasch, dann allmählich unmerklich langsam werdend abnimmt. Da die von *Reißig* angewandten Goldhydrosole ein Schutzkolloid (vgl. Kap. 37) enthalten, sind die damit erhaltenen Resultate quantitativ nicht zu verwerten.

---

[10]) Dieses Wasser als an das Gold in Form einer komplexen „Goldhydroxosäure“ chemisch gebunden anzusehen, verbietet sich auf Grund der bisherigen chemischen Anschauungen so lange, bis ein Beweis für die Existenz einer derart ungewöhnlichen Verbindung erbracht ist (vergl. Kap. 28).

[11]) *Billitzer*, Zeitschr. f physik Chem. 51, 129—166 (1905).

[12]) *Wiegner*, Koll. Zeitschr. 8, 227 (1911).

[12a]) Nach mündlicher Mitteilung von *Wiegner* kann eine von *Müller* durchgeführte Erweiterung der *v. Smoluchowski*schen Theorie auf die Koagulation polydisperser Sole zur Erklärung herangezogen werden.

Galecki[6]) versetzte hochrote Formolgoldhydrosole Au_F mit sehr geringen Mengen von Neutralsalzen (Chloride von Mg, Ca und Sr) und beobachtete durch ultramikroskopische Auszählung die Änderungen der Teilchenzahlen. Er fand eine anfängliche geringe Vermehrung, dann einen starken Abfall, schließlich ein fast unmerklich geringes Abnehmen der Anzahl der Kolloidteilchen im Verlaufe der Versuchszeit. Die anfängliche Zunahme der beobachteten Teilchenzahl rührt von Amikronen her, die durch Koagulation vereinigt und so sichtbar gemacht werden. Wegen der Ungleichförmigkeit der angewandten Goldhydrosole erscheint die quantitative Auswertung auch dieser Befunde nicht ratsam, obwohl sie im allgemeinen ein getreues, reproduzierbares Bild eines langsam verlaufenden Koagulationsverlaufes (vgl. S. 145) bieten.

Eine wichtige Gesetzmäßigkeit des Koagulationsvorganges ergibt sich durch Messung der Zeiten, welche dazu erforderlich sind, einen bestimmten Koagulationsgrad zu erreichen[18]). Dieser ist bei den hochroten Formolgoldhydrosolen (Kap. 5) kenntlich am Erscheinen eines bestimmten, leicht erkennbaren violettroten Farbtones. Die vom Zusatz eines Elektrolyten bis zum Erreichen dieses Farbtons verfließende Zeit wird als „Koagulationszeit" ($t_{(VR)}$) bezeichnet. Je nach der Konzentration der angewandten Elektrolytlösung erhält man verschiedene Werte für die Koagulationszeiten $t_{(VR)}$. Diese sind für die Koagulation mit Strontiumchlorid in nebenstehender Kurve (Fig. 8) dargestellt.

Ähnliche Kurven wurden mit verschiedenen Elektrolyten ($NaCl$, $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$) und unter Anwendung verschiedener Goldhydrosole erhalten[18]). (Formolgold, Hydroxylamingold; vgl. Kap. 5 u. 13.)

Als wichtigstes Resultat dieser Versuche ergibt sich die Erkenntnis, daß kleine, „unter dem Schwellenwert" liegende Elektrolytkonzentrationen in absehbarer Zeit keine Koagulation bewirken (die Verlängerung des horizontalen Kurvenastes im

---

[18]) *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 52 und *Zsigmondy*, Über Koagulation und Teilchenattraktion, Nachrichten d. kgl. Ges. zu Göttingen 1917 und Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 600 (1918).

Diagramm nach rechts ergibt asymptotische Näherung an die Abzisse). Allmähliche Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt in das Gebiet der langsamen Koagulation, d. h. in eine bezüglich der Elektrolytkonzentration ziemlich eng begrenzte

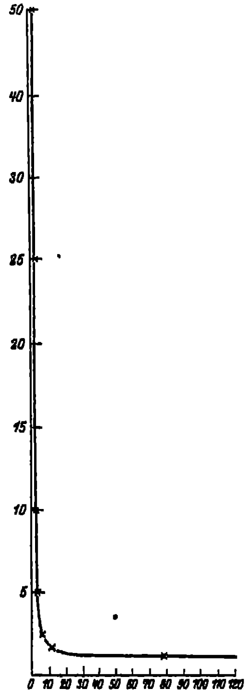


Fig. 8.
Abzisse: Koagulationszeit ($t_{(VR)}$).
Ordinate: cc n-$SrCl_2$ im Liter.

Zone, in der kleine Änderungen der Konzentration sehr große Änderungen der Koagulationszeit bewirken.

Aus der Kurve ergibt sich ferner, daß jede reine kolloide Goldlösung, die in bestimmter Konzentration zur Verwendung kommt, ein Gebiet kleinster Koagulationszeit besitzt (vertikaler Kurvenast), das schon bei mäßiger Elektrolytkonzentration erreicht wird und unabhängig ist von der Art der

koagulierenden Elektrolyten, wenn diese auch verschiedene Schwellenwerte haben.

Der vertikale Kurvenast bezeichnet das Gebiet der „schnellen Koagulation", das mit dem der „langsamen Koagulation" (horizontaler Kurvenast) durch einen kurzen Übergang verbunden ist.

Ein Vergleich der Koagulationszeiten mit den Beweglichkeiten der Goldteilchen im elektrischen Felde[6]) bei jeweils gleichen Elektrolytkonzentrationen zeigt, daß die geringste Koagulationszeit, d. h. das Gebiet der schnellen Koagulation bereits erreicht ist bei noch nicht ganz vollendeter Entladung der Ultramikronen.

Auf diesen Ergebnissen fußend, war es möglich, in die Prüfung einer Theorie der Koagulation einzutreten, die *v. Smoluchowski*[14]) in Anlehnung an Vorstellungen von *Zsigmondy*[15]) aufgestellt hatte.

Aus vielen Gründen ist es wahrscheinlich, daß zwischen den unelektrischen Teilchen Anziehungskräfte bestehen, die der Teilchenvereinigung zugrunde liegen. In *v. Smoluchowskis* Theorie sind diese Kräfte zur Veranschaulichung durch eine Wirkungssphäre vom Radius R ersetzt, derart, daß die *Brown*sche Bewegung der Teilchen ungehindert vor sich geht, solange die Entfernung der Teilchenmittelpunkte größer ist als R. Sinkt jedoch ihre Mittelpunktsentfernung auf den Wert R herab, so bleiben die Teilchen aneinander haften. Diese Beziehung gilt zunächst nur für die schnelle Koagulation, d. h. wenn die Teilchen fast vollkommen entladen sind, bezw. wenn ihre Ladung unter das „kritische Potential"[15]) gesunken ist.

Dem Gesetz für die langsame Koagulation ist die Annahme zugrunde gelegt, daß nicht jede Begegnung zweier Goldteilchen, bei der der Mittelpunkt des einen Teilchens in die Wirkungssphäre des andern tritt, zu ihrer Vereinigung führt. Der Bruchteil der zum Haften führenden Stöße ist um so geringer, je weniger die Ultramikronen entladen, d. h.

---

[14]) *v. Smoluchowski*, Physik Zeitschr 17, 587—599 (1916) und Zeitschr. f. physik. Chem 92, 129—168 (1917).

[15]) Vergl *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5 Aufl. Kap. 49.

je geringer die angewandten Elektrolytkonzentrationen sind. Die elektrische Doppelschicht wirkt also hier in gewissem Sinne schützend.

Die Prüfung der Theorie kann einerseits erfolgen, indem die Abnahme der Primärteilchenzahl, andererseits die der Gesamtteilchenzahl in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wird.

Die Prüfung für die Formel der schnellen Koagulation wurde von *v. Smoluchowski* selbst vorgenommen nach Daten, welche *Zsigmondy* zur Verfügung stellte[18]).

Die diesbezüglichen Versuche wurden angestellt an 3 Goldhydrosolen, die durch Reduktion mittels Hydroxylaminchlorhydrat unter Anwendung von Keimen (vgl. Kap. 13) hergestellt waren und Teilchendurchmesser von 26,8 $\mu\mu$, 33,6 $\mu\mu$ und 48,4 $\mu\mu$ hatten und praktisch gleichteilig waren.

Die Koagulation geschah mit einer genügenden Kochsalzmenge, um das Minimum der Koagulationszeit zu erreichen. Der Elektrolyt wurde möglichst plötzlich unter starkem Umrühren zu der stark verdünnten Goldlösung gegeben. Nach Ablauf bestimmter, voneinander verschiedener Zeiten wurde zu den einzelnen Proben der Flüssigkeit zur Unterbrechung der Koagulation unter lebhaftem Umschwenken eine bestimmte Menge einer Lösung von Gummi arabikum hinzugegeben, die die zum Schutz erforderliche Menge um das hundertfache übertraf. Diese reichte zur schnellen und vollständigen Unterbrechung der Koagulation hin. Danach wurden in den einzelnen Proben, deren ursprüngliche Primärteilchenzahlen bekannt waren, die nach bekannten Einwirkungszeiten des Elektrolytes noch verbleibenden Primärteilchen bestimmt. Zur Auszählung der Teilchen im Ultramikroskop mußte der Zählraum bedeutend vergrößert und seine optische Begrenzung besonders sorgsam durchgeführt werden. Zur Bestimmung der Primärteilchenzahlen wurden je 200 bis 300 Einzelwerte ermittelt[16]).

---

16) Ein kolorimetrisches Verfahren zur annähernden Bestimmung der Menge in einem koagulierenden Goldhydrosol vorhandener, noch nicht aggregierter Teilchen wurde von *Hatschek* (Trans. Farad. Soc. 17 [1921]) angewandt. Exakter sind die ultramikroskopischen Methoden der Zählung noch nicht koagulierter Teilchen.

Der Vergleich der gefundenen Werte mit den nach der von *v Smoluchowski* angegebenen Formel berechneten ergab bei den meisten Werten gute Übereinstimmung. Aus den gewonnenen Werten ließ sich der Quotient aus den Radien der Wirkungssphäre und der Goldteilchen $\frac{R}{r}$ berechnen, er liegt zwischen 2 und 3.

Durch Messung der nach bestimmten Zeiten der Einwirkung von Elektrolyten vorhandenen Gesamtteilchenzahlen prüften *Westgren* und *Reitstötter*[8]) auf Grund der zweiten Formel von *v. Smoluchowski* das Gesetz der schnellen Koagulation.

Sie wandten grobteilige Goldhydrosole (Teilchendurchmesser = 152 $\mu\mu$, 192 $\mu\mu$, 240 $\mu\mu$ und 304 $\mu\mu$) an, die durch Reduktion mittels Wasserstoffperoxyd unter Anwendung von Keimen gewonnen waren.

Die Koagulation geschah grundsätzlich in gleicher Weise wie bei den beschriebenen Untersuchungen *Zsigmondys*. Die Bestimmung der nach bestimmten, voneinander verschiedenen Einwirkungszeiten im Elektrolyten vorhandenen Gesamtteilchenzahlen geschah durch Auszählen zwischen Objektträger und Deckglas im Dunkelfelde eines Kardioidkondensors[17]).

Aus den gewonnenen Werten errechneten *Westgren* und *Reitstötter* den Wert des Quotienten $\frac{R}{r}$ (siehe oben) im Mittel zu 2,3.

Von *Wintgen* und *Ehringhaus*[18]) wurde die Gültigkeit der Koagulationstheorie *v. Smoluchowskis* bei der schnellen Koagulation kolloider Goldteilchen in geschmolzenem Borax bei einer Temperatur von 1000° nachgewiesen. Sie maßen die Abnahme der Gesamtteilchenzahl in Abhängigkeit von der Glühdauer, indem sie in verschieden lange erhitzten Schmelzen nach deren Erstarrung die Teilchen ultramikro-

---

[17]) *Westgren*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **93**, **246** (1915).

[18]) *Wintgen* u. *Ehringhaus*, Zeitschr. f. physik. Chem. **104**, **301** (1923).

skopisch auszählten. Der Wert $\frac{R}{r}$ (siehe oben) wurde hier ebenso wie früher zu 2,3 gefunden.

Aus dem Wert des Quotienten

$$\frac{R}{r} > 2$$

ergibt sich, daß die Teilchen schon aneinander haften bleiben, wenn sie sich noch nicht unmittelbar berühren. Andererseits zeigt sich, daß der Wirkungsradius nur sehr wenig größer ist als der doppelte Teilchenradius; die Attraktionskräfte machen sich somit auch bei den nahezu oder vollkommen entladenen Goldteilchen erst bei starker Annäherung bemerkbar, wie das bei Molekularattraktionen stets der Fall ist.

Die Versuche von *Wintgen* und *Ehringhaus*[18]) zeigen in Übereinstimmung mit *v. Smoluchowskis* Theorie, daß der Wirkungsradius der kolloiden Goldteilchen unabhängig ist von der Temperatur und den Eigenschaften des Dispersionsmittels.

Die Theorie *v. Smoluchowski* über die langsame Koagulation wurde an Goldhydrosolen von *Westgren*[9]) geprüft. Er bestimmte nach Zusatz verschiedener Mengen von Chlornatrium zu den einzelnen Goldmengen die Abnahme der Gesamtteilchenzahlen in diesen mit der Zeit (vgl. S. 147). Die zur Koagulation angewandten Elektrolytmengen waren von Fall zu Fall verschieden und wurden so groß gewählt, daß die Koagulationszeiten in Abhängigkeit von den angewandten Salzmengen auf dem horizontalen Ast der Zeitkonzentrationskurve (Diagramm 8 S. 145) lagen, also langsame Koagulation bewirkten.

Die einzelnen angewandten Goldhydrosole (nach dem Keimverfahren mit Wasserstoffperoxyd hergestellt; vgl. Kap. 15) enthielten Teilchen von 98 $\mu\mu$, 154 $\mu\mu$ und 240 $\mu\mu$ Durchmesser.

Da bei der langsamen Koagulation bereits kleine Unterschiede der Elektrolytkonzentrationen große Änderungen der Koagulationszeit (vgl. Diagramm 8) hervorrufen, mußte die Konzentration des fällenden Salzes genau bekannt sein. Die

Goldhydrosole wurden daher weitgehend von Elektrolyten be freit, indem nach der Sedimentation der Teilchen das über stehende Dispersionsmittel abdekantiert und durch reines Wasse ersetzt wurde. Wiederholung dieses Verfahrens ergab schließ lich sehr reine Hydrosole.

Die Versuchsmethode war bei einzelnen angewandten Salz konzentrationen im allgemeinen die gleiche, wie sie frühe von *Zsigmondy* und von *Westgren* u. *Reitstötter* angewand wurde (vgl. S. 147). Die Versuche ergaben eine Bestätigung de Formel *v Smoluchowskis* für langsame Koagulation.

Untersuchungen über den Einfluß der Goldkonzentratio führten zu dem Ergebnis, daß die Koagulationszeit annähern proportional der Verdünnung wächst[19]). Demnach erscheine verdünnte Goldhydrosole stabiler als konzentriertere, was auc sonst der Erfahrung entspricht.

Von *Westgren*[20]) wurde im Anschluß an eigene Messunge und Ergebnisse von *Zsigmondy* und von *Reitstötter* festgestellt daß die Schwellenzone, d. h. das Konzentrationsgebiet, in den die Koagulationszeit der Goldhydrosole sich bei kleinen Kon zentrationsänderungen stark ändert (vgl. Diagramm 8, hori zontaler Ast der Kurve), bei der Koagulation mit Chlornatriun selbst bei starken Verschiedenheiten des Zerteilungsgrades de angewandten Goldhydrosole, wenn diese die gleiche Anzah Teilchen in der Raumeinheit hatten, zwischen gleichen Kon zentrationen der koagulierenden Elektrolyte lag.

Eine Steigerung der Temperatur beschleunigt nach ultra mikroskopischen Untersuchungen *Galeckis*[21]) die Koagulatio von Formolgoldhydrosolen durch Strontiumchlorid anfang ziemlich stark, dann schwächer.

Die Koagulationszeit ziemlich grob disperser Goldhydrosol (nach dem Keimverfahren mit Wasserstoffperoxyd hergestellt wird nach den Messungen von *Westgren*[22]) bei der Koagulatio

---

[19]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f physik Chemie 92, 616—617 (1918).
[20]) *Westgren*, Arkiv f Kemi 7 Nr. 6 S 16—18 (1918)
[21]) *Galecki*, Zeitschr f anorg Chemie 74 S. 190—192 (1912).
[22]) *Westgren*, Arkiv f Kemi Nr 6 S 26—29 (1918).

mit Salzsaure durch Steigerung der Temperatur nur wenig, bei der Koagulation mit Chlornatrium stärker herabgedrückt.

Mukherjee und *Papakonstantinou*[23]) verfolgten spektroskopisch die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von der Temperatur unter dem Einfluß verschiedener Elektrolyte. Sie fanden, daß bei Anwendung von Kaliumion als Koagulator die Geschwindigkeit der Koagulation sich mit der Temperatur wenig ändert, während bei Anwendung von Strontium- und Bariumion zur Koagulation deren Geschwindigkeit bei Steigerung der Temperatur zunimmt.

Quantitative Messungen über den Einfluß der Temperatur auf die Koagulationszeiten von Goldhydrosolen wurden von *H. Lachs* und *Goldberg*[24]) durchgeführt. Sie maßen bei verschiedenen Temperaturen die Zeiten, die nach Zusatz einer bestimmten Elektrolytmenge verflossen bis zum Erscheinen eines blauvioletten Farbtones. Angewandt wurden verschiedene Goldhydrosole, und zwar Formolgold (Au_F), Phosphorgold (Au_P) Hydroxylamingold (Au_{Hyx}) und Wasserstoffperoxydgold ($Au_{H_2O_2}$) bezüglich der Goldhydrosole vgl. Kap. 5, 6, 13 u. 15).

Die Änderungen der Koagulationszeit mit der Temperatur wurden als übereinstimmend mit den Forderungen der Theorie von *v. Smoluchowski* gefunden.

Die Verkürzung der Koagulationszeiten bei Erhöhung der Temperatur entspricht im wesentlichen der Verringerung der inneren Reibung des Dispersionsmittels bei den gleichen Temperaturänderungen[25]).

Die Änderungen der Koagulationsgeschwindigkeit sind viel geringer, als etwa dem Einfluß der Temperatur auf chemische Reaktionen entsprechen würde[24]).

Im Gebiet der langsamen Koagulation hängt die koagulierende Wirkung von Ionen auf kolloide Goldlösungen ab von ihrer Wertigkeit und bei Ionen mit gleicher Valenz hängt sie mit ihrer Beweglichkeit bzw. Hydratation zusammen. Bei der schnellen Koagulation ist ein solcher Einfluß nicht zu be-

[23]) *Mukherjee* u. *Papakonstantinou*, Journ. Chem Soc. **117**, 1568 (1920).
[24]) *H. Lachs* u. *Goldberg*, Kolloidzeitschr **31**, 116—119 (1922).
[25]) Vergl. auch *Zsigmondy*, Zeitschr. f physik. Chemie **92**, 616 (1918).

merken. Mit der Wertigkeit nimmt die fällende Wirkung der Ionen sehr stark zu. In der folgenden Tabelle 11 sind die Fällungswerte[26]) γ einiger verschiedenartiger Ionenarten angegeben. Das zur Verwendung kommende Goldsol wurde durch Reduktion mit Kohlenmonoxyd nach *Donau* (vgl. Kap. 7) hergestellt.

Tabelle 11[27]).

Elektrolyt	γ
KCl	18
$BaCl_2$	0,2
$AlCl_3$	0,0022
$ThCl_4$	0,0014

Man erkennt, daß die Koagulation eines Goldhydrosols durch verschiedenartige Ionen nach der Wertigkeitsregel erfolgt[28]).

Bei Ionen gleicher Valenz ist für ihre koagulierende Wirkung auf Goldhydrosole ihre Hydratation, die sich in der elektrolytischen Beweglichkeit ausdrückt, entscheidend.

Messungen von *Westgren*[29]) zeigten, daß die Fällungswerte (Konzentrationen des Elektrolyten, bei denen die schnelle Koagulation eintritt; vgl. S. 146) der von ihm angewandten Kationen sich in der Reihe anordnen

$$H > K > Na > Li.$$

Die elektrolytischen Beweglichkeiten sind H = 318; K = 65; Na = 44; Li = 33.

Zu einer entsprechenden Anordnung der Kationen nach ihrer fällenden Wirkung auf Goldhydrosole kam *Mukherjee*[30]);

26) Der Fällungswert γ gibt hier die Elektrolytkonzentration in Millimol/Liter an, die in 5 Minuten einen Umschlag der Goldhydrosole in blau hervorruft. Der Wert γ gibt die Konzentration an, die das fällende Ion nach dem Verdünnen durch das Hydrosol hat. (Vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie 2. Aufl. S. 572 u. 575).

27) Nach Messungen von *P. Scholz*; entnommen aus *Freundlich*, Kapillarchemie 2. Aufl. S. 578.

28) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 68.

29) *Westgren*, Arkiv f. Kemi 7, Nr. 6 S. 19—26 (1918).

30) *Mukherjee*, General Diskussion of the Farad Soc. 25. 10. 1920.

er fand unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Valenz für die Fällungswerte der einzelnen Kationen folgende qualitative Reihenfolge:

Th > Al > Ba > Sr > Ca > Mg > H > Cs > Rb > K > Na > Li.

Diese Kationenreihe wurde experimentell als gültig gefunden für die Koagulation von Goldhydrosolen und wurde auch aus theoretischen Überlegungen über die Adsorbierbarkeit entgegengesetzt geladener Ionen durch Kolloidteilchen gefolgert[31]).

Für Anionen, die also gegenüber den Goldteilchen gleichsinnig geladen sind, gilt nach Untersuchungen von *Westgren*[32]) umgekehrt, daß zur Fällung des kolloiden Goldes die negativen Ionen mit größerer elektrolytischer Beweglichkeit, d. h. die weniger hydratisierten in größeren Konzentrationen vorhanden sein müssen als die jeweils geringer beweglichen. Die Anionen mit der kleinsten Wasserhülle haben also hier die geringste fällende Wirkung. Damit steht im Einklang die stabilisierende Wirkung von Hydroxylionen in geringer Konzentration auf Goldhydrosole.

In Gemischen von Elektrolyten entsprechen die Fällungswerte gegenüber kolloidem Golde nicht genau einem additiven Verhalten der einzelnen Anteile des Gemisches. Dies wurde von *P. Scholz*[33]) an einem Goldhydrosol[34]) festgestellt.

Eine Theorie dieser Erscheinung ist von *Freundlich*[35]) auf Grund von Überlegungen über die gegenseitige Beeinflussung mehrerer Ionen bei der Adsorption entwickelt worden.

Koagulation kann in Goldhydrosolen auch durch Einwirkung von Röntgenstrahlen[36])[37]), ultraviolettem Licht[37]) und merkwürdigerweise auch von β-Strahlen[37]) auftreten. Die koagulierende Wirkung ist gering; über ihren Mechanismus ist noch nichts Sicheres bekannt.

---

[31]) Vergl dazu *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5 Aufl. Kap. 68 S. 200 Anm. 1.

[32]) *Westgren*, Arkiv f. Kemi 7, Nr. 6 S. 25 u 26

[33]) Vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie 2. Aufl. S. 688.

[34]) Nach *Donau* durch Reduktion mit CO hergestellt (vergl. Kap 15).

[35]) *Freundlich*, Kapillarchemie 2 Aufl. S. 682

[36]) *Galecki*, Kolloidzeitschr. 10, 149 (1911).

[37]) *Nordenson*, Diss. Upsala (1914) S. 188.

Auch Kolloide, die entgegengesetzte Ladung haben[37a]) wie kolloides Gold, können dieses entladen und koagulieren[38]). Die Fällung ist am stärksten, wenn die Ladungen beider Kolloide dem Quantum nach gleich oder doch annähernd gleich sind.

Biltz[39]) koagulierte kolloides Gold durch kolloides CeO_2, Fe_2O_3, ThO_2, ZrO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3. Es wurden ganz bestimmte Verhältniszahlen gefunden, bei denen volle Koagulation eintrat. Diese hängen bei Anwendung ein und desselben fällenden Kolloides weitgehend von der Teilchengröße des angewandten kolloiden Goldes ab. So fanden *Galecki* und *Kastorsky*[40]), daß ein Goldhydrosol, das Amikronen enthielt, zur vollständigen Fällung erheblich mehr von einem bestimmten Eisenoxyd brauchte, als ein Hydrosol mit Submikronen auf gleiche Goldmenge bezogen benötigte. Dies hat seinen Grund darin, daß in feinteiligen Goldhydrosolen die Masseneinheit des zerteilten Goldes größere Elektrizitätsmengen trägt als in gröberteiligen.

Kolloides Gold kann auch koaguliert werden durch weitgehende Näherung der Goldteilchen. Dieser Vorgang kann unter anderem beteiligt sein bei der Koagulation von kolloiden Goldlösungen, wenn diese durch Ultrafiltration genügend konzentriert sind, auch beim Ausfrieren von Goldhydrosolen kann man derartige Erscheinungen beobachten.

Koagulation durch dichte Packung von Goldteilchen tritt u. a ein, wenn viele Goldsubmikronen sich mit einem Gelatineamikron vereinigen[41]) (vgl. Kap. 33). Diese kommen dabei einander so nahe, daß Farbumschlag des Hydrosols und irreversible Koagulation eintritt, auch ohne daß die Goldteilchen vorher ihre Ladung einbüßten.

Die Koagulation ist eine der auffälligsten Erscheinungen bei der Betrachtung kolloiden Goldes, da sie von einer starken Farbänderung begleitet ist. Da die absoluten Mengen der zur Fällung nötigen Elektrolyte nicht sehr groß sind, ist die her-

---

[37a]) Vergl *Lottermoser*, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901, S. 76 u. 77.

[38]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl Kap 57.

[39]) *W Biltz*, Ber. d. deutsch. chem. Ges 37, 1995 (1904).

[40]) *Galecki* u *Kastorsky*, Kolloidzeitschr. 13, 143 (1913).

[41]) *Zsigmondy* u *Joel*, Zeitschr. f physik. Chemie 113, S 307 (1924).

vorragende Empfindlichkeit kolloider Goldlösungen gegen Verunreinigungen verständlich, die bei Untersuchungen mit reinem kolloidalem Golde zu ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln zwingt.

Auch die Unbeständigkeit vieler Goldhydrosole bei längerem Stehen in Berührung mit der Atmosphäre und nicht besonders gepflegten gläsernen Gefäßwänden wird verständlich, wenn man berücksichtigt, wie geringe Mengen von Verunreinigungen zur langsamen Koagulation (vgl. S. 146) von Goldhydrosolen ausreichen.

Aus dem mitgeteilten umfangreichen Versuchsmaterial über die Koagulation kolloiden Goldes ergibt sich zusammenfassend folgendes:

Zur Koagulation wirken die Entladung der Goldteilchen (bzw. Herabsetzung der Potentialdifferenz zwischen Medium und Teilchen) und ihre gegenseitige Attraktion zusammen. Die Herabsetzung oder Aufhebung der Teilchenladung kann erfolgen durch Elektrolyte, Kolloide, gewisse suspendierte Teilchen (vgl. Kap. 33) oder gewisse Strahlenarten. Eine starke Annäherung der Teilchen kann zur irreversiblen Vereinigung führen, auch ohne daß die Entladung derselben weitgehend fortgeschritten ist.

Alle Elektrolyte haben ein und demselben Goldhydrosol gegenüber eine kürzeste Koagulationszeit, die auch bei Anwendung des Elektrolyts in größerer Konzentration sich nicht ändert. Bei kleineren Elektrolytkonzentrationen ist die Koagulationszeit der Goldhydrosole stark abhängig von der Konzentration und Wertigkeit der angewandten Elektrolyten und in geringerem Maße von der Natur der Ionen. Unterhalb einer gewissen minimalen Konzentration (Schwellenwert) wirken Elektrolyte nicht mehr erkennbar kaoagulierend.

Die Koagulation von Goldhydrosolen folgt den Gesetzen von *v. Smoluchowski*, die durch Messungen an kolloidem Golde bestätigt wurden.

Zusammenlagerung der Goldteilchen zu Sekundärteilchen bewirkt den auffallenden Farbumschlag bei der Koagulation kolloider Goldpräparate.

Kapitel 27.

Die innere Reibung, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit von Goldhydrosolen.

Die Viskosität, Oberflächenspannung, und auch das Leitvermögen von reinen Goldhydrosolen sind von der des reinen Wassers sehr wenig verschieden. Wegen ihrer geringen absoluten Werte unterliegt ihre Messung sehr vielen Fehlerquellen, und man wird ihre Änderungen nicht oder nur mit größter Vorsicht zur Charakterisierung des kolloiden Goldes verwerten können.

Umfangreiche Messungen der Viskosität an Goldhydrosolen sind von *Galecki*[1]) und seinen Mitarbeitern angestellt worden. Gewisse, sehr geringfügige Änderungen der inneren Reibung wurden in Abhängigkeit von der Herstellungsart, dem Alter, beim Koagulieren von Goldhydrosolen und auch unter dem Einfluß des Lichtes festgestellt.

Bei der Geringfügigkeit der Effekte ist auf Prüfung der Untersuchungsmethoden hinsichtlich ihrer Fehlerquellen großes Gewicht zu legen, da unter Umständen äußere Einflüsse die Viskosität stärker beeinflussen, als es die Goldteilchen nach ihrer Zahl und Größe selbst vermöchten[2]).

Die Oberflächenspannung[3]) von Goldhydrosolen ist praktisch gleich der des Wassers.

Die Leitfähigkeit von Goldzerteilungen, die ohne Zusatz von Elektrolyt durch elektrische Zerstäubung entstanden sind und keine hinzugesetzten Elektrolyten enthalten, ist sehr gering. Sie beträgt etwa das 1,5 bis 3 fache der Leitfähigkeit des

---

[1]) Vergl. *Galecki*, *Zsigmondy*-Festschrift (Kolloidzeitschr. 36) 154—167 (1925); daselbst auch weitere Literaturangaben.

[2]) Gegebenenfalls wäre auch die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß ein die Goldteilchen umgebender Schwarm von Ionen (vergl. z. B. die Vorstellungen von *Wiegner*, *Zsigmondy*-Festschrift [Kolloidzeitschr. 36] 343 ff. [1925]) mit seinen Änderungen für Variationen der inneren Reibung mit verantwortlich ist.

[3]) Vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie 2. Aufl. S. 500.

als Dispersionsmittel angewandten reinen Wassers [4]). Demnach muß man schon bei selbst sehr geringfügigen Mengen in Goldhydrosolen anwesender Elektrolyte diesen den Hauptanteil an dem etwa beobachteten Leitvermögen zuschreiben und ist gezwungen, derartige Messungen mit äußerster Vorsicht auszuwerten.

---

[4]) *Bilitzer*, Sitzungsbericht der kaiserl Akad d Wiss Wien, Math-Naturw. Kl. Bd **111** Abt. 2a S. 1405, November 1902 und *A. Rius*, Trab del Labor. del Investig. bioquim. Univ Zaragoza; Fac. d Cienc III, 162 (1922/23)

E. CHEMIE DES KOLLOIDEN GOLDES.

Kapitel 28.

Die Zusammensetzung des kolloiden Goldes.

Bereits sehr früh war die rote Farbe gewisser Goldpräparate von einzelnen Forschern der feinen Zerteilung metallischen Goldes zugeschrieben worden *(Macquer, Proust, Buisson* vgl. Kap. 1). Von anderer Seite wurde angenommen, daß irgendwelche Verbindungen des Goldes, z. B. ein „purpurnes Goldoxyd“ Ursache für die Bildung rotgefärbter goldhaltiger Körper seien. Experimentelle Untersuchungen über diesen Gegenstand stammen von *Faraday*[1]) und von *Krüß*[2]). Dieser widerlegte die Berechtigung der Annahme eines „purpurnen Goldoxydes“ und wies nach, daß eine Reihe von rotgefärbten, goldhaltigen Körpern das Gold im metallischen Zustand enthalte. *Faraday* bewies aus einer Reihe überzeugender Versuche, daß feste und flüssige Goldpräparate (u. a. Goldbeschläge auf Glas, Suspensionen und Hydrosole von Gold) als wesentlichen Bestandteil metallisches Gold enthalten, das auch das Verhalten dieser Systeme maßgebend bestimmt (vgl. Kap. 2).

Am eingehendsten auf seine chemische Zusammensetzung untersucht ist das Formolgoldhydrosol (vgl. Kap. 5).

Dieses Kolloid wurde von *Zsigmondy*[3]) bereits unmittelbar nach Ausarbeitung des Herstellungsverfahrens hinsichtlich seiner Zusammensetzung untersucht. Es wurde dazu das Hydrosol mittels Kochsalzes koaguliert und der gewaschene,

---

[1]) *Faraday*, Phil. trans. 1857 S. 145.

[2]) *Krüß*, Journ. f. prakt. Chem. [2] 30, 252.

[3]) *Zsigmondy*, Liebigs Ann. 301, S. 29—54 (1898).

bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Niederschlag bis zur Rotglut erhitzt. Bis zur Erreichung dieser Temperatur mußten etwa vorhandene Oxyde des Goldes unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt sein.

Die geringe Menge beim Erhitzen entweichenden und aufgefangenen Gases erwies sich jedoch im wesentlichen als Luft. Aus den Spuren aufgefangenen Sauerstoffes ließ sich im äußersten Falle ein Gehalt von 1 pro Mille Goldoxydul als Bestandteil des Niederschlages errechnen. Daneben gab das Koagulat beim Erhitzen nur noch etwas Wasser ab.

Auch das Auskochen des mittels Natriumchlorids erhaltenen Niederschlages aus Formolgoldhydrosolen mittels konzentrierter reiner Salzsäure[4]) ließ erkennen, daß nur Spuren von Goldverbindungen anwesend sein konnten.

Nach prinzipiell ähnlichem Verfahren wurde das Formolgold später von *Kautzky* und *Pauli*[5]) untersucht. Auch hier bestätigte sich der frühere Befund von *Zsigmondy* vollkommen. Weder ein Goldoxyd noch eines der bei der Herstellung des Hydrosoles verwandten Goldionen konnte als allgemeiner Bestandteil der Ultramikronen des Formolgoldes gefunden werden[6]).

[4]) Nach *Berzelius* u. *Figuier* wird Goldoxydul durch Salzsäure nach der Gleichung

$$3\,Au_2O + 6\,HCl = 4\,Au + 2\,AuCl_3 + 3\,H_2O$$

zerlegt Salzsäure müßte demnach aus einem Gemisch von Gold und Goldoxydul etwas Goldchlorid entstehen lassen, das selbst in sehr geringer Menge nachzuweisen ist (vergl. auch *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **134**, 396 [1924]).

[5]) *Kautzky* u. *Pauli*, Kolloidchem. Beihefte 17, 294—312 (1923).

[6]) Dieser Befund erscheint umso bemerkenswerter, als *Pauli* (Koll Zeitschr. 28, 50 [1920]) kurze Zeit vorher die Anwesenheit von Oxydationsstufen des Goldes („Auratkomplexe", Goldoxydul) ohne jeden experimentellen Beweis behauptete, um auf dieser Basis unter Außerachtlassen vieler experimentell gesicherten Vorstellungen eine Reihe von Erscheinungen, wie Ladung und Farbe der Kolloidteilchen, Koagulation u. a zu erklären. Wenn es auch nicht leicht verständlich erscheint, wie nach dem Stande der bis dahin erreichten Erkenntnis des kolloiden Goldes derartige Vorstellungen entstehen konnten, so ist es doch erfreulich, daß der Urheber der oben genannten Hypothesen deren Haltlosigkeit nachträglich selbst erweisen konnte.

Unter Innehaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln wurden die Analysen *Zsigmondys* an Formolgold von *Thiessen*[7]) wiederholt. Auch hier wurde gefunden, daß Goldverbindungen in keiner Weise beim Aufbau der Ultramikronen des Formolgoldes beteiligt seien. Oxyde wurden ebensowenig wie irgendwelche andere Verbindungen des Goldes in gut hergestellten Formolgoldhydrosolen festgestellt. Auch Kohlenstoffverbindungen ebenso wie bei der Herstellung des Hydrosols angewandte Ionen fehlten im ausgewaschenen Niederschlag. Die Koagulate aus diesen hielten, wie es schon von *Zsigmondy* beobachtet wurde Wasser bei Erhitzen selbst bis zu höheren Temperaturen fest. Es wurde u. a. beobachtet, daß die mit Kochsalz gewonnenen Niederschläge das letzte Wasser erst bei Temperaturen oberhalb 600° abgeben. Auch *Kautzky* und *Pauli*[5]) und *Adolf* u. *Pauli*[8]) hatten Ähnliches beobachtet und schlossen daraus auf chemische Bindung dieses Wassers. Diese chemische Verbindung, die *Pauli* als „Goldaquokomplex" bezeichnet, und eine damit zusammenhängende „Goldhydroxosäure" ist nach ihm[8]) für das Verhalten des Formolgoldes verantwortlich. Bis zum Beweise der Existenz einer solchen chemischen Verbindung braucht auf die daraus sich ergebenden Folgerungen nicht eingegangen zu werden[9]). Das Festhalten von Gasen und Flüssigkeiten durch fein verteilte Körper ist eine häufig beobachtete Erscheinung. Sie erklärt sich hinreichend durch Adsorption und setzt chemische Bindung keineswegs voraus[10]).

Es ist bekannt, daß die Teilchen eines Hydrosols von einer mehr oder weniger dichten Hülle von Wasser umgeben sind. Ebenso vermögen sie die Verteilung von in Wasser gelösten Stoffen in ihrer unmittelbaren Umgebung zu ändern (Adsorption).

Es ist daher durchaus möglich, daß im Dispersionsmittel vorhandene Ionen sich durch Adsorption an die Goldteilchen

---

[7]) *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **134**, 393—403 (1924).

[8]) *Adolf* u. *Pauli*, Kolloidzeitschr. **34**, 29—34 (1923).

[9]) Zur Kritik dieser Auffassung vergl. *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg Chem. **134**, 400f. (1924).

[10]) Vergl. *Bror Gustaver*, Diss. Stockholm 1922; *Steinkopf*, Dresden 1922 und *Berl* u. *Schwabel*, Zeitschr. f. angew. Chem. **36**, 552 (1923).

anlegen können. Zu chemischen Verbindungen werden solche Vorgänge nur führen, wenn Stoffe vorhanden sind, die mit metallischem Gold chemisch zu reagieren vermögen. Als normale Bestandteile von Goldhydrosolen kommen solche Stoffe jedoch nicht vor.

Sieht man daher von derart mechanischen adsorptiven Anlagerungen ab, so kann man auf Grund der mitgeteilten Untersuchungen feststellen, daß das Material der Teilchen in hochroten, ausreduzierten Formolgoldhydrosolen elementares Gold ist.

Von *Blake* wurden Goldhydrosole, die er durch Reduktion mit Acetylen bei Anwesenheit von Äther (Kap. 8) herstellte, untersucht. Er fand, daß die durch Fällung mit Bariumsalzen gewonnenen Koagulate aus fast vollkommen reinem Gold bestanden. Dieses war gelegentlich durch wenig Bariumion verunreinigt. Außerdem fanden sich Spuren von Kohlenstoff, die wohl aus dem Reduktionsmittel stammten.

Es sind jedoch Fälle bekannt, in denen bei der Herstellung von kolloiden Goldlösungen die Reduktion nicht zu Ende verläuft. In solchen Hydrosolen können Goldverbindungen noch gelöst im Dispersionsmittel vorhanden sein, oder als kolloide Teilchen neben den Goldultramikronen oder auch mit diesen zu gemeinsamen Partikeln vereint auftreten. Das Vorhandensein solcher unreduzierter Goldverbindungen, seien sie kristalloid oder kolloid gelöst im Hydrosol, ist leicht erkenntlich durch die Fällbarkeit bzw. den Farbumschlag solcher kolloider Goldpräparate bei Hinzufügen von Ammoniak[11]) (vgl. Kap. 6).

Steubing[12]) fand, daß nach der Koagulation blauer, nach *Gutbier*[13]) mittels Hydrazinhydrates hergestellter Goldhydrosole (Kap. 8) die nach dem Absetzen überstehende Flüssigkeit noch unreduzierte Goldverbindungen enthielt. *Thiessen*[11]) stellte später fest, daß solche Hydrosole bis zu etwa 50 % Goldoxydul enthielten. Dieses ist kolloid gelöst und mit dem Gold

[11]) *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **134**, 357—367 (1924).
[12]) *Steubing*, Ann. d. Phys. (4) **26**, 335—336 (1908).
[13]) *Gutbier*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 448 (1902).

vereint, so daß in diesen Hydrosolen die Teilchen aus einer Gemisch von Gold und Goldoxydul bestehen.

Auch „Phosphorgold" Au_P (vgl. Kap. 6) enthält, vor allei wenn es mit in Äther gelöstem Phosphor hergestellt ist, un reduzierte Goldverbindungen[1]). Diese können zum Teil al Salze gelöst sein, zum Teil sind sie in kolloider Verteilun, wahrscheinlich als Oxydul vorhanden. Ob diese Stoffe be sondere Teilchen bilden, oder ob sie mit den Goldultramikrone verbunden sind, wurde nicht festgestellt.

Es mag noch bemerkt werden, daß Formolgoldhydrosol die nach Zusatz des Reduktionsmittels nicht mehr aufgekoch wurden, noch unreduziertes Gold enthalten können. Die Re duktion ist jedoch durch einfaches Aufkochen mühelos zu voll enden.

Die mitgeteilten Untersuchungen zeigen, daß Goldver bindungen in Goldhydrosolen wohl gelegentlich vorhande sind, aber keinen notwendigen Bestandteil dieser bilden. Gerad in den bestdefinierten reinen Formolgoldhydrosolen fehlen Gold verbindungen. Das Gold ist also in diesen kolloiden Lösunge metallischer Natur.

Kapitel 29.

Rein chemisches Verhalten des kolloiden Goldes.

Das chemische Verhalten des kolloiden Goldes ist gegebe durch die chemischen Eigenschaften des zerteilten Materiale das als Edelmetall nur mit wenigen Stoffen in Reaktion trit

Stoffe, die metallisches Gold angreifen oder lösen, tun die im allgemeinen auch mit den Partikeln der Goldhydrosol So werden z. B. Goldhydrosole beliebigen Zerteilungsgrades ent färbt durch Hinzufügen von Chlorwasser oder Kaliun cyanid[1])[2]), wobei das zerteilte Gold die entsprechenden Salz

[1]) Die Verfärbung, die beim Zusatz von Cyankalium zu Goldhydrosol vor der Auflösung des Goldes eintritt, ist auf Koagulation, nicht auf ei chemische Reaktion zurückzuführen.

[2]) Zur Lösung des Goldes durch Kaliumcyanid, ist, wie bekannt, d Anwesenheit von Sauerstoff nötig.

(Goldchlorid bzw. Kaliumgoldcyanid) bildet, die meisten anderen Reagenzien bleiben chemisch wirkungslos.

Die Auflösungsgeschwindigkeit von Goldhydrosolen durch Cyankalium wurde von *Peskoff*[3]) untersucht. Er leitete auf Grund der theoretischen Vorstellungen über heterogene Prozesse (Auflösung), bei denen die feste Phase ihre Oberfläche ständig ändert, eine Formel ab und prüfte sie an einer Reihe von Experimenten. Für massiv erfüllte Teilchen von Goldhydrosolen verschiedenen Zerteilungsgrades (mittels des Keimverfahrens hergestellt) fand er weitgehende Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Teilchengröße. Gröbere Teilchen wurden wesentlich langsamer gelöst als feinere. Die Übereinstimmung der beobachteten Auflösungsgeschwindigkeit mit der von der Formel geforderten war befriedigend. Teilweise koagulierte Hydrosole, die Sekundärteilchen[4]) enthielten, wurden nahezu ebenso schnell gelöst, als ob die die Polyone zusammensetzenden Goldkriställchen als Primärteilchen[4]) vorhanden seien. *Peskoff* erklärt das dadurch, daß die Sekundärteilchen bald nach Beginn des Auflösungsvorganges in ihre massiv erfüllten Bausteine aufgespalten würden. Dieser Vorgang verursacht nur eine geringfügige, erst bei genauerer Betrachtung feststellbare Verzögerung des Prozesses. Diese Beobachtung spricht dafür, daß beim Zusammentreten von Protonen[4]) zu Polyonen die Gesamtoberfläche sich nur wenig verkleinert, und daß die Diffusion des Auflösungsmittels in das Innere der Sekundärteilchen kaum gehindert wird. Zusatz von Gelatine setzt die Auflösungsgeschwindigkeit sehr stark herab. Wahrscheinlich ist diese Hemmung auf veränderte Adsorptionsverhältnisse an der Oberfläche der Goldteilchen zurückzuführen.

Bekanntlich wird Gold beim Verreiben mit Quecksilber von diesem unter Bildung eines Amalgames aufgenommen. Das in Goldhydrosolen zerteilte Gold wird jedoch von Quecksilber nicht gelöst[5]). Für dieses Verhalten sind gelegentlich goldoxydartige Verunreinigungen, die die Oberfläche der Gold-

[3]) *Peskoff*, Kolloidzeitschr. **32**, 24 (1923) und **32**, 232 (1923).
[4]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 39.
[5]) *Zsigmondy*, Liebigs Ann. **301**, 26 (1898).

teilchen umgeben, verantwortlich gemacht worden[6]). Indes wird auch das Gold in hochroten Formolgoldhydrosolen, die bei sorgsamer Herstellung keinerlei Goldoxyde enthalten (vgl. Kap. 28), nicht vom Quecksilber gelöst.

Die mangelnde Löslichkeit des kolloiden Goldes im Quecksilber scheint hier vielmehr einfach auf seiner Feinteiligkeit und elektrischen Ladung zu beruhen.

Es ist bekannt, daß bei der Goldgewinnung nach dem „Pochen“ der Erze das feinstverteilte Gold, wie es in den „tailings“ und „slimes“ vorliegt, vom Quecksilber, das alles gröber zerteilte Gold amalgamiert, nicht aufgenommen wird[7]). Von Cyankalium wird es jedoch in Gegenwart von Luft leicht gelöst.

Auch durch Chlorkalium oder Salzsäure aus Goldhydrosolen gefälltes Metall wird nicht vom Quecksilber aufgenommen, ebensowenig wie das mit roter Farbe an allerlei kolloiden Oxyden niedergeschlagene feinstverteilte Gold.

Für dieses Verhalten feinzerteilten Goldes Quecksilber gegenüber wird man die gleichsinnigen elektrischen Ladungen verantwortlich machen dürfen, die eine unmittelbare Berührung von Gold mit den beim Schütteln entstehenden Quecksilbertröpfchen verhindern.

Bei längerem Schütteln von Goldhydrosolen mit Quecksilber werden diese jedoch in der Durchsicht eigentümlich braunrot gefärbt und erscheinen stärker trüb als vorher[8]). Es wurde festgestellt, daß diese Änderungen durch eine Aufnahme von Quecksilber durch die Goldteilchen zustande kommen. Beim anhaltenden Schütteln löst sich etwas Quecksilber molekular in Wasser. Die ungeladenen Quecksilbermoleküle können sich nun mit den Goldteilchen vereinigen und von diesen aufgenommen werden. Auch in Lösung gegangene Quecksilberionen können an diesem Vorgang beteiligt sein. Wegen ihrer entgegengesetzten Ladung würden sie bei der Aufnahme durch

---

[6]) *Pauli*, Kolloidzeitschr. 28, 50 (1921)

[7]) Vergl. *K. A. Hofmann*, Lehrb d. anorg. Chem. 2. Aufl., Braunschweig 1919.

[8]) Unveröffentlichte Versuche von *Zsigmondy*.

die Goldteilchen deren elektrische Ladung verringern und die Koagulation begünstigen, worauf vielleicht die oben erwähnte Trübung zurückzuführen ist.

Während also sonst Gold von Quecksilber gelöst wird, nehmen die Teilchen bei Goldhydrosolen umgekehrt ihrerseits Quecksilber auf. Kolloide Goldlösungen enthalten demnach nach langem Schütteln mit Quecksilber Teilchen, die aus einer Legierung von Gold mit Quecksilber bestehen.

Goldhydrosolen kommt eine gewisse Fähigkeit zu, katalytisch zu wirken. Diese äußert sich besonders bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxydes, wenn auch die Wirkung kolloiden Platins nicht erreicht wird[9][10]). Eine Reihe diesbezüglicher Erfahrungen teilt *Galecki*[11]) mit. Er untersuchte eine Reihe von Goldhydrosolen verschiedener Herkunft und Teilchengröße.

Am besten katalytisch wirkten alkalische Goldhydrosole, die nach der Formolmethode oder durch Reduktion mit Kohlenoxyd (vgl. Kap. 7) hergestellt waren. Bei bestimmtem Alkaligehalt zeigten sie ein Optimum der katalytischen Wirkung. Neutrale Goldhydrosole waren wenig oder gar nicht wirksam.

Bei einer Reihe von Formolgoldhydrosolen verschiedenen Zerteilungsgrades, die mittels des Keimverfahrens gewonnen waren (vgl. Kap. 9), wurde eine lineare Beziehung zwischen der katalytischen Wirkung und der Menge der zur Herstellung der Hydrosole angewandten Keime gefunden.

Goldhydrosole, die nach *Gutbier* durch Reduktion mit Hydrazinhydrat hergestellt waren (vgl. Kap. 8), zeigten bezüglich ihrer katalytischen Wirksamkeit Abweichungen von den anderen untersuchten kolloiden Goldlösungen. Je nach den

---

[9]) Die Katalyse wird ausführlich in einer besonderen Monographie der Sammlung „Kolloidchemie in Einzeldarstellungen" von *Prof. A. de Gregorio Rocasolano* (Zaragossa) behandelt werden.

[10]) Vergl. *Bredig*, Anorg. Fermente, Leipzig 1901, und *Bredig* u. *Teletow*, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 581 (1906) und *Galecki*, *Zsigmondy*-Festschrift (Kolloidzeitschr. 36) 167—188 (1925); dortselbst auch weitere Literatur; vergl. auch *M. Clavero Buil*, Trab. d. Lab d. Investig. Bioquim. Univ. Zaragoza III, 110—188 (1922—1923).

[11]) *Galecki*, *Zsigmondy*-Festschrift (Kolloidzeitschr. 36) 167—188 (1925)

Temperaturen, bei denen sie hergestellt waren, wirkten sie verschieden stark katalytisch. Das abweichende Verhalten dieser kolloiden Goldlösungen ist wohl zurückzuführen auf ihren Gehalt an unreduzierten Goldverbindungen, vor allem an Goldoxydul. (Vgl. Kap. 28.)

Allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten über die katalytische Wirkung kolloiden Goldes sind bis jetzt noch nicht festgestellt. Dies wird verständlich, wenn man die Abhängigkeit katalytisch beeinflußter Vorgänge von Verunreinigungen berücksichtigt. Man wird zu solchen Untersuchungen ganz besonders wohldefinierte Goldhydrosole anwenden müssen, deren Eigenschaften bis ins einzelne bekannt und reproduzierbar sind. Vor allem wird man auf vollständige Reduktion zu achten haben, da Verbindungen oxydartigen Charakters von maßgebendem Einfluß auf die katalytisch beschleunigte Zersetzung von Wasserstoffperoxyd sein können[12]).

Eine spezifische Reaktion zeigen Goldhydrosole, die noch unreduzierte Goldverbindungen, wenn auch in Spuren, enthalten. Diese werden durch reines Ammoniak entweder ganz oder teilweise koaguliert und verfärbt[13]). (Vgl. Kap. 6.) Diese Reaktion ist bei Innehaltung bestimmter Bedingungen ein sehr empfindlicher Nachweis für unvollständigen Reduktionszustand der Goldhydrosole.

Sie beruht auf der Bildung von Knallgold aus Ammoniak und Goldoxyden bezw. unreduzierten Goldverbindungen. Dieses ist selbst kolloid gelöst, vereinigt sich mit den Goldteilchen und bewirkt deren weitgehende Näherung und dadurch ihre Koagulation (vgl. Kap. 26).

Reine hochrote Goldhydrosole, z. B. richtig hergestelltes Formolgold (Au_F) (vgl. Kap. 5) zeigen diese Reaktion demgemäß nicht und werden durch Ammoniak in keiner Weise äußerlich erkennbar beeinflußt.

---

[12]) Vergl. die entsprechenden Untersuchungen von *Rocasolano*, Nachrichten der Ges. d. Wiss. in Göttingen, Math.-Naturw. Kl. Heft 3 S. 177—188 (1924), über die katalytische Wirkung von kolloidem Platin.

[13]) *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg. Chemie 134, 357 (1924).

Mit chemischen Reaktionen des kolloiden Goldes dürfen Vorgänge nicht verwechselt werden, die zur Bildung von goldhaltigen Aggregaten führen, wie etwa der *Cassius*sche Purpur (vgl. Kap. 36). Diese entstehen durch Anlagerung von Gold an kolloide Substrate (vgl. Kap. 31) und täuschen oft durch ihre Einheitlichkeit und durch besondere Reaktionen chemische Verbindungen vor.

F. KOLLOIDCHEMISCHES VERHALTEN.

Kapitel 30.

Verhalten von Goldhydrosolen gegen organische Losungsmittel.

Von einzelnen Forschern[1])[2]) wurde die Beobachtung gemacht, daß nach dem Schütteln von Goldhydrosolen mit organischen Lösungsmitteln das Gold aus der kolloiden Lösung an der Grenzfläche zwischen dem Wasser und dem betreffenden Lösungsmittel sich abgeschieden hatte unter gleichzeitiger Entfärbung des Hydrosols. *Reinders*[2]) stellte diese Erscheinung fest bei Anwendung von Goldhydrosolen, die durch Reduktion mittels Kohlenoxyds oder in Äther gelösten Phosphors (vgl. Kap. 7 u. 6), oder durch elektrische Zerstäubung von Gold hergestellt waren, und die mit Butylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff oder Äther geschüttelt wurden.

Dieser Befund entspricht jedoch nicht dem normalen Verhalten reiner Goldhydrosole reinen organischen Lösungsmitteln gegenüber.

Zsigmondy[3]) fand, daß schwach alkalische hochrote Goldhydrosole (vgl. Kap. 5) im Reagenzglas mit Benzol, Benzin, Toluol, Äther oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt werden können, ohne daß sie eine Veränderung erleiden und ohne daß Edelmetall an die Grenzfläche geht. Selbst nach langdauerndem

---

[1]) Diskussionsbemerkung von *W. Biltz*, 14. Hauptvers. d Dtsch. Bunsengesellschaft; vergl. *Zsigmondy*, Nachrichten d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys Kl. 1916 S. 4—10.

[2]) *Reinders*, Kolloidzeitschr. 13, 235 (1913).

[3]) *Zsigmondy*, Nachricht. d. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1916 S. 4—10.

(80 stündigem) maschinellen Schütteln mit Benzol wurden Goldhydrosole unter einer Stickstoffatmosphäre kaum merklich verändert.

Spuren von Verunreinigungen der organischen Lösungsmittel können dagegen das Gold als blaues Häutchen sofort an die Grenzfläche bringen. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man bei Verwendung reiner Lösungsmittel, die an und für sich beim Schütteln das Goldhydrosol unverändert lassen, dieses durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert.

Auch aus sauren Goldhydrosolen[4]) wurden beim Schütteln mit r e i n e n organischen Lösungsmitteln in gut gereinigten, mit Glasstopfen versehenen Flaschen Goldteilchen nicht an die Schichtgrenze gezogen.

Koagulation des Hydrosols durch Elektrolyte läßt jedoch hier ebenso wie bei den alkalischen Präparaten das Gold an die Grenzfläche gehen.

Indes sind die sauren Goldhydrosole viel empfindlicher gegen Verunreinigungen als die alkalischen und werden koaguliert durch sehr geringe Mengen von Stoffen, die aus den organischen Lösungsmitteln oder der Gefäßwand stammen können.

Außerdem werden saure Goldhydrosole bereits durch Spuren gewisser eiweißartiger Stoffe gefällt (vgl. Kap. 34). Darauf ist es zurückzuführen, daß beim Schütteln saurer Goldhydrosole selbst mit reinsten Lösungsmitteln das Gold als Häutchen an die Grenzfläche geht, wenn das Gefäß mit der Hand geschüttelt und mit dem Daumen verschlossen wird. Die äußerst geringen Mengen von Eiweiß, die sogar von der mechanisch und chemisch gründlichst gereinigten Haut abgegeben werden, genügen hier zur Koagulation des sauren Goldhydrosols. Diese Erfahrungen lehren, daß aus reinen hochroten Goldhydrosolen das Gold durch reine organische Lösungsmittel nicht ausschüttelbar ist, und es hat sich in allen Fällen, in denen solche kolloiden Goldlösungen (gleichgültig ob bei schwach saurer

[4]) Z. B. Formolgold (Au_F) (Kap. 5), dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wurde (etwa 10^{-6} Mol/Liter überschüssige HCl), oder mit Kohlenoxyd nach *Donau* (vergl. Kap. 7) hergestelltes Goldhydrosol.

oder alkalischer Reaktion) sich mit organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Äther koagulieren und „ausschütteln“ ließen, herausgestellt, daß diese Erscheinung auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, die entweder aus den betreffenden Lösungsmitteln oder von außen her in das kolloide Gold gebracht wurden und dasselbe koagulieren.

Diese Feststellung gilt jedoch nur für die feinerteiligen Goldhydrosole. Gröbere Goldteilchen, z. B. in suspendiertem Gold mittleren Zerteilungsgrades, gehen an die Grenzfläche, gleichgültig, ob sie durch Koagulieren feinerer Hydrosole und gründliches Auswaschen des Koagulates oder durch elektrische Zerstäubung hergestellt wurden.

Demgemäß werden aus ungleichteiligen Goldhydrosolen die gröberen Teilchen ausgeschüttelt, während die anderen unbeeinflußt bleiben. Aus Goldhydrosolen, die durch elektrisches Zerstäuben hergestellt waren (vgl. Kap. 3), konnten dementsprechend suspendierte sedimentierende Partikeln durch Schütteln mit Benzol entfernt werden. Das zurückbleibende Hydrosol enthielt nur noch die feinen Ultramikronen, die nicht mehr sedimentieren und auch nicht mehr an die Grenzfläche gehen. Auf analoge Weise erklärt sich auch die Möglichkeit, aus violettrot gewordenen Goldhydrosolen durch Schütteln mit Benzol die gröberen, blaufärbenden Teilchen zu entfernen, so daß die ursprüngliche rote Farbe der Lösungen zuweilen wiederhergestellt werden kann.

Das ausgeschüttelte Gold bildet an der Grenzfläche ein blaues, orangeglänzendes, zumeist sehr bewegliches Häutchen oder umgibt Tropfen des Lösungsmittels mit einer feinen Schale. Die Beweglichkeit des Goldhäutchens läßt darauf schließen, daß die an der Grenzfläche befindlichen Goldteilchen noch von Wasserhüllen umgeben sind, die ihre vollständige Berührung verhindern. Gelegentlich, z. B. bei Anwendung von Toluol, treten jedoch die ausgeschüttelten Goldteilchen näher zusammen und bilden starre Häutchen.

Die Ursache für die Erscheinung, weshalb nur gröbere Teilchen ausschüttelbar sind, kann darin gesehen werden, daß diese infolge ihrer größeren Anziehungskräfte leichter im-

stande sind, die Widerstände der gleichsinnigen elektrischen Ladungen zu überwinden, die der Vereinigung kleinerer Teilchen mit den beim Schütteln entstehenden Tropfen des Lösungsmittels im Wege stehen[5]).

Andererseits kann auch die Anwesenheit von elektrolytartigen Verunreinigungen, die die gleichsinnigen elektrischen Ladungen der Goldteilchen und der Tröpfchen des Lösungsmittels herabsetzen oder heraufheben, deren Vereinigung förderlich sein[5]).

Kapitel 31.

Anlagerung des kolloiden Goldes an suspendierte Teilchen

Durch Schütteln von Goldhydrosolen mit feinverteilten Niederschlägen von Calciumkarbonat, Strontiumkarbonat oder Bariumsulfat wird das kolloid gelöste Gold von diesen Körpern adsorbiert und aus dem Hydrosol entfernt[1]). Nähere Untersuchung dieser Erscheinung[2]) zeigte, daß nur die feineren Teilchen des Niederschlages, z. B. eines Bariumsulfates imstande sind, sich mit Gold zu vereinigen. Von dem Gehalt einer Suspension von Bariumsulfat an derart wirksamen Partikeln hängt es ab, wieviel von dem Präparat angewandt werden muß, um alles Gold aus einem Hydrosol zu entfernen. Handelspräparate erwiesen sich dabei als recht verschieden; von einem käuflichen Bariumsulfat mußten 21 mg, von einem andern 60 mg angewandt werden, um 5 ccm eines Goldhydrosoles mit 0,25 mg Au zu entfärben.

Durch Zusatz von Schutzkolloiden (vgl. Kap. 32) in ausreichender Menge konnte die Adsorption des Goldes durch die Partikeln des Bariumsulfates ganz verhindert werden. Das Schutzkolloid bleibt dabei nach dem Schütteln im Hydrosol. Die einzelnen Schutzkolloide erwiesen sich dabei als verschieden wirksam. Geringere Mengen von Schutzkolloid werden von Bariumsulfat samt dem Gold adsorbiert und niedergeschlagen.

---

[5]) Vergl. *Zsigmondy*, Mitteilungen d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Naturw. Kl. 1916 S. 9 u. 10.

[1]) *Vanino*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 662 (1902).

[2]) Unveröffentlichte Versuche v. *R. Zsigmondy* u. *Fr. N. Schulz*.

Auch das Hydrogel der Tonerde, Aluminiumoxydhydrat[2a]) vermag kolloides Gold (Au_F) zu adsorbieren. Beim Schütteln eines hochroten Goldhydrosols mit einer nicht zu geringen Menge einer wäßrigen Suspension von chlorfrei gewaschenem Aluminiumoxyd färben sich dessen Flocken fast augenblicklich rot unter gleichzeitiger Entfärbung der kolloiden Goldlösung. Setzt man die Menge der angewandten Tonerde herab, so erhält man schließlich violett gefärbte Flocken[3]). Die verschiedene Farbe der Flocken unter den beschriebenen Umständen hat ihre Ursache darin, daß im ersten Falle bei reichlich vorhandenem Aluminiumoxyd die an dessen Flocken angelagerten Goldteilchen größeren Abstand haben als im zweiten Falle, wo eine geringere Zahl von Tonerdeteilchen zur Verfügung steht für die Aufnahme der Goldpartikeln. Diese werden also mit geringeren Abständen angelagert, was eine Farbänderung von rot gegen violett bedingt[4]). Diese Auffassung wird bestätigt dadurch, daß bei Einwirkung von Elektrolyten, z. B. Chlornatrium, die bei Anwendung reichlicher Mengen von Tonerde entstandenen roten Flocken unverändert bleiben, während die mit wenig Aluminiumoxyd gewonnenen noch roten oder schon violetten Flocken sich nach violett bezw. blau verfärben. Auch hier verhindert im ersten Falle der größere Abstand der an den Oberflächen der Tonerdeteilchen fixierten Goldpartikeln deren völligen Zusammentritt nach der Entladung, während im anderen Falle wegen der von vornherein schon stark genäherten Teilchen der Farbumschlag möglich ist.

Die Anlagerung der Goldpartikeln an die Tonerdeteilchen kann im Ultramikroskop verfolgt werden, wenn zwischen dem Vermischen der Kolloide und der Beobachtung nicht zu viel Zeit verfließt.

Auch mit kolloidem Zirkonoxyd[5]) und Thoriumoxyd erhält man beim Schütteln mit roten Goldhydrosolen rote purpur-

---

[2a]) Vergl. *Zsigmondy*, Verh. d. Ges. d. Naturf. u Ärzte, 73. Vers., Hamburg 1901 S. 171.

[3]) *Zsigmondy* u *Joël*, Zeitschr. f. physik. Chemie 113, 299 (1924).

[4]) Basische Salze der Tonerde sind auszuschließen, da sie immer Farbumschlag herbeiführen; desgl. saure Goldhydrosole (Elektrolytwirkung).

[5]) Vergl. *W. Biltz*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 4431—4438 (1902).

artige Flocken, deren Farbintensität je nach den angewandten Mengenverhältnissen variieren kann.

Auf einer Adsorption von kolloidem Gold beruht auch die Rotfärbung gebeizter Fasern[6]), die man in Goldhydrosole bringt.

Ebenso wie die genannten basischen Oxyde ist die kolloide Zinnsäure imstande, sich mit kolloidem Gold zu vereinigen. Es entsteht dabei der *Cassius*sche Goldpurpur (in besonderem Abschnitt behandelt; Kap. 36), das wichtigste dieser durch Vereinigung von Gold mit kolloiden Oxyden entstandenen Aggregate.

Erwähnt sei noch, daß kolloid zerteilte Niederschläge wie Knallgold[7]) (vgl. Kap. 6) oder Chlorsilber Goldteilchen aus Hydrosolen anlagern und violett- bis blaugefärbte Aggregate bilden.

Kapitel 32.

Schutzwirkung[1]).

Goldhydrosole werden bekanntlich durch Zusatz geringer, oberhalb der Schwellenwerte[2]) liegender Mengen von Elektrolyten unter Farbumschlag koaguliert (vgl. Kap. 26). Dieser Vorgang kann dadurch verhindert werden, daß man den kolloiden Goldlösungen reversible Kolloide[3]) in geringen Mengen hinzufügt[3]).

Insbesondere kommen dafür organische Kolloide in Betracht, wie z. B. Eiweißkörper aller Art, höhere Kohlehydrate, Seifen u. a.

---

[6]) *R. Zsigmondy*, Verhandlungen d. Ges deutsch Naturforscher und Ärzte 73. Vers. Hamburg 1901 S. 171, und *W. Biltz*, Nachr d. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mat-Phys. Kl. 1904 S 18—32 und Ber. d. Deutsch. chem. Ges 37, 1095—1116 (1904).

[7]) Vergl. *Thiessen*, Zeitschr. f. anorg. Chem. 134, 357 (1924).

[1]) *Zsigmondy*, Lehrb. d. Kolloidchemie 5. Aufl. Kap 80 (1925).

[2]) ibid. Kap. 52—58.

[3]) ibid. Kap. 13B.

Daneben sind jedoch auch einzelne anorganische Kolloide imstande, Goldhydrosole vor der Fällung durch Elektrolyte zu bewahren. Ein derartiger Goldschutz wurde z. B. beobachtet bei Hydrosolen von Zinnsäure[3a]), von Zirkonoxyd[4]), desgleichen bei einer kolloiden Lösung von Aluminiumoxyd[5]), das mit Salzsäure peptisiert wurde, und bei gewissen Zinnsäurehydrosolen[6]), die durch Behandeln von Zinn mit salzsäurehaltiger Salpetersäure entstanden.

Die Schutzkolloide unterscheiden sich in ihrer schützenden Wirkung auf das Gold außerordentlich; oft sind sie von verschiedener Größenordnung. Man kann daher eine Charakterisierung der verschiedenen Schutzkolloide nach ihrem Goldschutzvermögen vornehmen. Das kolloide Gold ist für diesen Zweck ein ausgezeichneter Indikator; ist ein Kolloid wegen seiner Art oder zu geringen Menge nicht imstande, schützend zu wirken, so vermag seine Anwesenheit den Farbumschlag eines hochroten Goldhydrosols durch Elektrolyt nicht zu verhindern. Bei eingetretenem Schutz behält das Goldhydrosol unter den gleichen Versuchsbedingungen seine rote Farbe.

Ein quantitatives Maß für diese Schutzwirkung ist die Goldzahl:

„Als Goldzahl wurde diejenige Anzahl Milligramme Schutzkolloid bezeichnet, die eben nicht mehr ausreichte, den Farbumschlag von 10 ccm hochroter Goldlösung Au_F (vgl. Kap. 5) gegen violett oder dessen Nuancen zu verhindern, welcher ohne Kolloidzusatz durch 1 ccm 10%iger Kochsalzlösung hervorgerufen wird[7]).“

Um vergleichbare Werte der Goldzahlen zu erhalten, muß die weiter unten gegebene Vorschrift streng innegehalten werden. Vor allem muß auf den Zerteilungsgrad und praktische Gleich

---

[3a]) Vergl. *Zsigmondy*, Zeitschr. f. annal. Chem. 40, 697 (1901).

[4]) *W. Biltz*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 4431 u. *P. Behre*, Inaug. Diss. Göttingen (1908).

[5]) *A. Müller*, Kolloidzeitschr. 2, I 6—8 (1907); Zeitschr. f. anorg. Chemie 57. 312 (1908).

[6]) *Mecklenburg*, vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 3. u. 4. Aufl. S. 25 bis 257.

[7]) Vergl. *Zsigmondy*, Zeitschr. f. annalyt. Chemie 40, 697—719 (1901

teiligkeit der kolloiden Goldlösung geachtet werden. Es dürfen nur hochrote Goldhydrosole angewandt werden, deren Teilchendurchmesser etwa 25 $\mu\mu$ beträgt[8])[9]). Am meisten angewandt werden Goldhydrosole, die durch Reduktion mit Formol unter Anwendung von Keimen hergestellt werden (vgl. Kap. 10), und die man durch passende Wahl der angewandten Keimmenge leicht mit der gewünschten Teilchengröße erhalten kann. Brauchbare Goldhydrosole erscheinen in der Durchsicht hochrot, im auffallenden Licht schwach bräunlich getrübt[10]). Versuche von *Prosch*[11]) zeigten, daß man mit dem gleichen Erfolge mit Hydroxylaminchlorhydrat hergestellte Hydrosole (Au_{Hyx}) (vgl. Kap. 13) anwenden kann, wenn sie die gleiche Goldkonzentration, Alkalität und Teilchengröße haben wie die anzuwendenden Formolgoldhydrosole (Au_F)

Zur Bestimmung der Goldzahl beginnt man mit einem Vorversuch In drei kleine Bechergläser (a, b, c) bringt man der Reihe nach 0,01, 0,1 und 1 ccm der zu prüfenden Lösung, hierauf werden unter heftigem Umschütteln am besten auf einmal je 10 ccm Goldlösung zugesetzt Nach 3 Minuten läßt man unter Umschütteln in jedes Becherglas noch 1 ccm 10 proz Kochsalzlösung zufließen Angenommen, in Glas a wäre Farbenumschlag eingetreten, in b und c nicht, so liegt die der Goldzahl entsprechende Schutzkolloidmenge zwischen der in 0,01 und 0,1 ccm enthaltenen, zu ihrer genaueren Ermittelung wiederholt man das Verfahren, indem man die Schutzkolloidmenge in kleineren Abständen in die Becher bringt, etwa 0.01; 0,02; 0,05 und 0,07 ccm Man

---

[8]) Geringe Abweichungen von diesem Werte zwischen 22 und 28 $\mu\mu$ sind zulässig.

[9]) Als besonders drastisches Beispiel dafür, daß bei Abweichungen von der vorgeschriebenen Teilchengröße des Goldhydrosols einander scheinbar widersprechende Goldzahlen gefunden werden, sei eine Bestimmung derselben beim Natriumoleat durch *Prosch* (Zeitschr. d Öl- und Fettindustrie 42, 426 (1922)) angeführt Dieser fand Werte von etwa 0,01—0,024. während *Zsigmondy* (Kolloidchemie 3 u. 4 Aufl S. 175) die Goldzahl von Natriumoleat mit 0,4—1,0 angibt. *Prosch* hatte jedoch Goldhydrosole mit Teilchen von ca. 15 $\mu\mu$ Durchmesser angewandt Eine Wiederholung der Messung mit Goldhydrosolen von 24,6 $\mu\mu$ Teilchendurchmesser ergab den Wert 0,623, der mit dem schon bekannten übereinstimmte.

[10]) Das Aussehen derartiger Hydrosole steht etwa zwischen den Farben der Flaschen 3 und 4 der Farbtafeln bei *Zsigmondy*, „Über Kolloidchemie", Verlag von *Joh. Ambrosius Barth*, Leipzig 1925

[11]) *Prosch*, Zeitschr d. Öl- und Fettindustrie 42, 412 (1922).

ermittelt dann aus den abgemessenen Mengen Schutzkolloid diejenige Anzahl Milligramme, welche eben nicht mehr ausreicht, um 10 ccm Goldlösung vor dem Farbenumschlag zu bewahren [11a])

Da die Goldzahlen der einzelnen Schutzkolloide zumeist untereinander sehr verschieden sind, braucht man in der Mehrzahl der Fälle den Farbumschlag nicht vollkommen scharf einzugrenzen. Es empfiehlt sich, die Umschlagszone anzugeben, in der die Goldzahl liegt. Als ihre äußersten Grenzen kann man die Anzahl Milligramme des Schutzkolloids annehmen, bei der einerseits eben eine Verfärbung nach Purpur, andererseits der Umschlag nach blau eingetreten ist.

Für genauere Bestimmungen nimmt man als Goldzahl die Anzahl Milligramme eines Schutzkolloides, bei dem gerade ein bestimmter Farbton auftritt. Man wählt dafür zweckmäßig das Blauviolett, da der Umschlag nach dieser Farbe erfahrungsgemäß besonders scharf wahrzunehmen ist. Um stets die gleiche Nuance zu erreichen, stellt man sich entweder eine Vergleichslösung in dem gewünschten Farbton her, die man durch hinreichenden Schutz mit Gummiarabikum vor Veränderung bewahrt, oder man sucht aus einer Farbenskala eine Standardfarbe aus.

Man soll nicht mit mehr als mit höchstens 1 ccm Schutzkolloid arbeiten. Am besten bleibt man noch darunter und wählt die Konzentration der Kolloidlösung so, daß man in der Regel mit wenigen Zehnteln Kubikzentimeter derselben auskommt. Bei zu starker Verdünnung erhält man meist zu große Goldzahlen. Zum genauen Abmessen füllt man die Pipette über die Nullmarke. Dann trocknet man die Spitze mit Fließpapier, hält sie vertikal im Winkel gegen die Wand des schräggestellten Vorratsgefäßes und zieht sie, an dieser streifend, davon ab. Hierauf läßt man die zu messende Menge längs der inneren Wand des Becherglases, in dem das Schutzkolloid mit dem Gold geschüttelt werden soll, nahe dem Boden in der gleichen Weise, wie beim Einstellen, abfließen [11b]).

[11a]) Die Vorschriften zum genauen Abmessen kleiner Flüssigkeitsmengen zu beachten. Es empfiehlt sich, im obigen Falle die Schutzkolloidlösung auf das zehnfache Volum zu verdünnen.

[11b]) Ein längeres Warten auf Abrinnen der Pipette ist beim Abmessen dieser kleinen Mengen nicht nötig.

Die Goldlösung muß auf einmal unter heftigem Umschwenken in die vorher abgemessene Schutzkolloidmenge gegossen werden, nicht umgekehrt. Ebenso muß die angegebene Einwirkungsdauer (3 Minuten) zwischen Gold und Schutzkolloid innegehalten werden. Abweichungen von diesen Bestimmungen führen zu Zahlen, die mit den hier angegebenen nicht vergleichbar sind und nicht als normale Goldzahlen bezeichnet werden können.

Bei sehr schlecht schützenden Kolloiden, z. B. gewissen Dextrinen[12]), wird man diese Bedingung nicht immer innehalten können. Aber die Notwendigkeit, in der angegebenen Weise von der üblichen Bestimmungsmethode der Goldzahl abweichen zu müssen, charakterisiert diese Gruppe von Kolloiden schon hinreichend als schlechte Schutzkolloide und erlaubt damit ihre Klassifizierung. Das Entsprechende gilt für die Unterscheidung der einzelnen Glieder dieser Gruppe hinsichtlich ihrer Schutzwirkung[13]).

Die Goldzahlen stellen charakteristische Merkmale der Kolloide dar. Bei Anwendung bestimmter Kolloide findet man immer wieder die gleichen Werte, vorausgesetzt, daß man unter vollkommen gleichartigen Bedingungen arbeitet.

Die Goldzahlen der einzelnen Kolloide haben sich als sehr verschieden herausgestellt, so daß man diese nach ihrer Schutzwirkung klassifizieren kann, wie aus der folgenden Tab. 12[14]) ersichtlich ist (s. S. 178)

Mit Hilfe der Goldzahlen lassen sich oft auch Unterschiede zwischen einzelnen einander sonst recht ähnlichen Schutzkolloiden leicht ermitteln, die auf andere Weise vielfach nur mit großer Mühe feststellbar wären. So ergeben z. B. bei der fraktionierten Fällung von Hühnereiweiß die einzelnen Eiweißarten, ja selbst die in vielen Eigenschaften einander nahestehenden Ei-

[12]) Vergl. *W. Biltz*, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 699 (1913).

[13]) Eine Möglichkeit, die Anwendung sehr großer Volumina hierbei zu vermeiden, wird weiter unten angegeben (vergl. S. 180).

[14]) Die Tabelle ist entnommen aus *Zsigmondy*, Kolloidchemie 3. Aufl. S 175.

Tabelle 12.

Kolloide	Goldzahl	Reziproke Goldzahl	Klasse des Schutzkolloids
Gelatine und andere Leimsorten	0,005—0,01	200—100	I.
Hausenblase	0,01 —0,02	100—50	
Kasein	0,01	100	
Gummiarabikum	0,15 —0,25	6,7—4	II.
„ „ schlechtere Sorten	0,5 —0,4	2 —0,25	
Oleinsaures Natrium	0,4 —1	2,5—1	
Tragant	ca. 2	ca. 0,5	III.
Dextrin	6—12 10—20	0,17—0,08 0,1 —0,05	
Kartoffelstärke	ca. 25	ca. 0,04	IV.
Kolloide Kieselsäure . .	∞	0	
Alte Zinnsäure	∞	0	
Schleim der Quittenkerne . .	∞	0	

weißfraktionen, auffällige Unterschiede[15]). Auf diesen Erfahrungen fußend wurde die Goldzahl in der Biologie und Medizin zur Kennzeichnung von Körperflüssigkeiten und Eiweißkörpern vielfach angewandt[16]).

Auch Zustandsänderungen von Schutzkolloiden prägen sich vielfach in den Goldzahlen aus. So wurde von *Zsigmondy*[17] festgestellt, daß beim Altern von Albumin und von Knochenleimlösungen die Schutzwirkung sich stark vermindert hatte. In Übereinstimmung damit fand *Menz*[18]) bei der Alterung von Gelatinelösungen bei gewöhnlicher Temperatur Erhöhung der Goldzahlen. Ultramikroskopisch wurde festgestellt, daß dies Hand in Hand gingen mit der Vergröberung der Gelatineteilchen, also einer deutlich erkennbaren Zustandsänderung. Da die Schutzwirkung von Gelatinelösungen auf ihrem Gehalt an amikroskopischen oder kleinen submikroskopischen Teilchen beruht

[15]) Vergl. *Schulz* u. *Zsigmondy*, *Hofmeisters* Beitr. zur chem. Physiolog. 3, 137—160 (1902).

[16]) Eine ausführliche Darstellung derartiger Anwendungen der Goldzahlen findet sich bei *Joël*, „Das kolloide Gold in Biologie und Medizin", Leipzig 1925, Abschn. II; daselbst auch ausführliche Literaturangaben.

[17]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 710 (1901).

[18]) *Menz*, Zeitschr. f. physik. Chemie 66, 129 (1909).

beeinflussen alle Vorgänge, die den Dispersitätsgrad der Lösung bestimmen, die Goldzahl; diese ist also von der Vorbehandlung der Schutzkolloide abhängig, worauf besonders zu achten ist, wenn man genau vergleichbare Werte erzielen will.

Schließlich gibt die Goldzahl auch Aufschluß über Qualitätsunterschiede und den Reinheitsgrad von Schutzkolloiden. So zeigten z. B. zwei Präparate, die im Handel als Gummiarabikum Ia verkauft wurden, durchaus verschiedenes Verhalten dem kolloiden Golde gegenüber, waren also zweifellos zwei verschiedene Präparate[19]).

Besonders deutlich prägt sich die Verunreinigung eines mäßig oder schlecht schützenden Kolloides mit einem gut schützenden Körper aus. Zusatz von Leim zu einer Dextrinlösung, derart, daß der Leim nur 1 % der gesamten Dextrinmenge ausmacht, setzt die Goldzahl des Dextrins von 10 auf 0,5—1 herab[17]).

Ein ähnlicher Fall wurde von *J Heumann*[20]) beobachtet. Ein Dextrin puriss. *(Merck)* hatte eine Goldzahl > 600. Ein Handelspräparat hatte die Goldzahl 14—20. Die nähere Untersuchung ergab, daß das Handelspräparat mit einem vermutlich eiweißartigen Körper verunreinigt war, der dem Dextrin puriss. fehlte[21]).

Verunreinigungen eines sehr gut schützenden Kolloides mit einem mäßig oder schlecht schützenden läßt sich mit Hilfe der Goldzahl erst bei großen Mengen der Verunreinigung feststellen.

Von besonderem Einfluß auf die Schutzwirkung ist die Teilchengröße des angewandten Goldhydrosols. Von gewissen Kolloiden werden feinere Hydrosole stärker geschützt, andere zeigen das umgekehrte Verhalten.

Auch die zahlenmäßige Bestimmung der Schutzwirkung gegenüber kolloiden Goldlösungen von nicht 25 $\mu\mu$ Teilchengröße

---

[19]) Vergl. *Zsigmondy*, Zeitschr. f analyt. Chemie **40**, 718—719 (1901).

[20]) Aus einer noch nicht veröffentlichten Inaug.-Diss. von *J. Heumann*, Göttingen 1925.

[21]) Dextrin puriss *Merck* bewirkte keinen Umschlag gegen saures Gold; das Handelspräparat hatte eine Umschlagszahl (vergl. Kap. 34), was für Vorhandensein von Eiweiß als Verunreinigung spricht.

ist in vielen Fällen zur näheren Charakterisierung von reve sibleu Kolloiden (vgl. Anm 3 S. 173) von Wert Man arbeit dabei im allgemeinen genau nach der Methodik der Goldzal bestimmung, nur mit Goldhydrosolen anderen Zerteilungsgrad Die so gewonnenen Zahlen können nicht als Goldzahlen l zeichnet werden. Man wendet daher zweckmäßig den Ausdru „Goldschutzzahl" oder kurz „Schutzzahl" an. Da diese n Goldhydrosolen verschiedenen Zerteilungsgrades bestim werden können, muß man deren Herstellungsart und Teilche größe der Schutzzahl beifügen. Während also „Au-Zahl nur die normale Goldzahl bedeutet, die sich bei Anwendung v Goldhydrosolen Au_F von 25 $\mu\mu$ Teilchengröße ergibt, würd als Au_{10}-Zahl, Au_{20}-Zahl, Au_{30}-Zahl usw. diejenigen Goldschut zahlen bezeichnet werden, die mit Goldhydrosolen (Au_F od Au_{Hyx}; vgl. Kap. 5 u. 13) von 10 $\mu\mu$, 20 $\mu\mu$, 30 $\mu\mu$ usw. Teilche durchmesser bzw. bestimmt sind.

Diese Goldschutzzahlen sind zur näheren Kennzeichnu von Schutzkolloiden oft sehr wertvoll. Vor allem leisten s dann gute Dienste, wenn das betreffende Kolloid Formolgo Au_F) von 25 $\mu\mu$ nur schlecht, ein Goldhydrosol anderer Te chengröße jedoch gut schützt. In einem solchen Falle müß man, um die Goldzahl zu bestimmen, unzulässig große Meng der Schutzkolloidlösung anwenden, so daß die gefundenen We mit anderen nicht vergleichbar werden. Einem durch das b treffende Kolloid gut geschützten Goldhydrosol gegenüber l steht indes dieser Mangel nicht oder nur in sehr verringert Maße.

Für die Abhängigkeit der Schutzwirkung von dem Ze teilungsgrad der angewandten Goldhydrosole seien einige B spiele gegeben. *Zsigmondy*[22]) fand für Dextrin folgende Wert

	Au^a	Au^b
Schutzzahlen	20	40

Au^a war ein ganz klares, Au^b ein stark trübes Hydros

[22]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 697—719 (1901).

Ein analoges Verhalten fand *W Biltz*[23]) (Tab. 13).

Tabelle 13.

	Phosphorgold Au_P	Formolgold [24]) Au_F
	Schutzzahlen	
Dextrin „Merck" .	5—7	50—60
„ „Kahlbaum" . . .	5—7	50
„ „Kahlbaum" gereinigt	20	40

Goldhydrosole mit gröberen Teilchen bewirken beim Dextrin höhere Schutzzahlen, werden also schlechter geschützt als feinerteilige.

Ein analoges Verhalten wurde von *Prosch*[25]) bei Lösungen von Natrium-Laurinat festgestellt und mit Hilfe von Goldhydrosolen verschiedenen, genau definierten Zerteilungsgrades eingehend untersucht. Die unter Verwendung von mittels des Keimverfahrens hergestellten Formolgoldhydrosolen erhaltenen Werte gibt folgende Tabelle 14:

Tabelle 14.

Natriumlaurinat 0,05 n mit Au_F					
Durchmesser der Goldteilchen in $\mu\mu$.	14,8	15,8	16,7	19,0	19,7
mg Kolloid [26])	3,57	3,68	3,79	6,80	7,8

Den entsprechenden Gang zeigten die Schutzzahlen, wenn an Stelle des erst angewandten Formolgoldes mit Hydroxylamin erhaltene Goldhydrosole (Au_{Hyx})[27]) (vgl. Kap. 13) verschiedenen Zerteilungsgrades benutzt werden. Die Resultate gibt die folgende Tabelle 15 an:

---

[23]) *W. Biltz*, Zeitschr. f. physik Chemie 83, 698—699 (1913).

[24]) Au_F wurde hier mit Keimen hergestellt.

[25]) *Prosch*, Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fettindustrie 42, 412 (1922).

[26]) In dieser Reihe sind die Mengen des Kolloides angegeben, bei denen gerade der Umschlag nach blauviolett eintritt.

[27]) Diese Hydrosole waren nach dem Keimverfahren hergestellt und enthielten ebensoviel überschüssiges Carbonat wie die vorher angewandten Formolgoldhydrosole (vergl. S. 67).

Tabelle 15.

	Natriumlaurinat 0,05 n mit Au_{Hy}			
Durchmesser der Goldteilchen in $\mu\mu$	9,82	13,9	15,7	17,2
mg Kolloid[20]	3,35	3,46	3,68	4,8

Die Kombination der nach beiden Methoden erhalten Werte zeigt, daß ihr Gang so weitgehend analog ist, daß s sich in eine einzige, stetig verlaufende Kurve einordnen lass (vgl. Diagramm 9). Bei gleichem Durchmesser der Teilchen geben also Formolgoldhydrosole (Au_F) und Hydroxylamingol hydrosole (Au_{Hy}), die die gleichen Mengen überschüssiges K liumkarbonat enthalten, gleiche Werte für die Schutzzahlen[2]

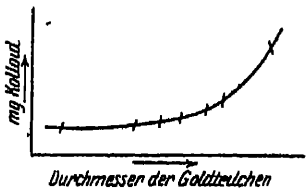


Fig. 9.

Eine Reihe von Kolloiden zeigen bezüglich ihrer Schut wirkung das entgegengesetzte Verhalten wie die vorher g nannten. So z. B. wirken Gelatine[18])[28]), Fischleim[28]), vie Sorten von Gummiarabikum[28])[29]) auf Goldhydrosole um besser schützend, je größere Teilchen diese enthalten.

Die folgende Tabelle 16 gibt von *Menz*[18]) gefundene Wer für die Abhängigkeit der Schutzwirkung von Gelatine geg Formolgoldhydrosole verschiedenen Zerteilungsgrades an, d nach dem Keimverfahren hergestellt waren.

---

[28]) Vergl *Prosch*, Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fettindustrie 42, 4 (1922).

[29]) *Zsigmondy* fand jedoch s. Zt. bei Gummiarabikum bessere Schut wirkung gegen feinteiliges Gold als gegen gröberteilige Hydrosole (verg Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 710 (1901); ebenso eine Reihe unveröffent Versuche). Die einzelnen Gummisorten können demnach sehr verschiede in der Art ihrer Schutzwirkung sein.

Tabelle 16.

	0,001 %ige Gelatine				
	Keimflüssigkeit Au_P	Goldhydrosol (Au_F), hergestellt mit 16 ccm Keimfl.	8 ccm Keimfl	4 ccm Keimfl	0,5 ccm Keimfl
mg Kolloid beim Farbumschlag nach Purpur	0,020	0,015	0,014	0,010	0,007

Diese Wirkung der Gelatine kann annähernd quantitativ erklärt werden durch die Annahme, daß um so mehr Schutzkolloid erforderlich ist, je größer die Gesamtoberfläche des Goldes ist. Da aber Dextrin und Salze der höheren Fettsäuren hinsichtlich des Schutzes eine gerade umgekehrte Abhängigkeit von der Teilchengröße der angewandten Goldhydrosole zeigen, so ist ersichtlich, daß auch andere, im einzelnen noch unbekannte Faktoren bei der Schutzwirkung eine Rolle spielen.

Systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand liegen in ausreichendem Maße noch nicht vor, weshalb wir von diesbezüglichen Hypothesen absehen wollen.

Im übrigen lassen sich durch Bestimmungen der Goldschutzzahlen in entsprechender Weise wie durch die normale Goldzahl Unterschiede in der Qualität und im Zustand von Schutzkolloiden bestimmen. Zur näheren Kennzeichnung von Kolloiden und eingehenderen Feststellung von Zustandsänderungen vieler lyophiler kolloider Systeme sind die Schutzzahlen den normalen Goldzahlen vielfach überlegen. Während diese infolge der benutzten Goldhydrosole stets gleichen Zerteilungsgrades besonders geeignet sind, durch die Feststellung der großen Unterschiede eine allgemeine Einteilung der Schutzkolloide zu geben, kann man bei der Bestimmung der Goldschutzzahlen durch Anpassung der Teilchengröße der angewandten Goldhydrosole an die Schutzwirkung des jeweiligen Kolloides selbst geringfügige Unterschiede noch in Gebieten feststellen, wo Goldhydrosole von 25 $\mu\mu$ Teilchengröße entweder nur sehr schlecht oder überhaupt nicht mehr geschützt werden.

Ein Beispiel möge dies erläutern: *Müller v Blumenkron*[30]) wollte die Fähigkeit von Na-Salzen der höheren Fettsäuren, kolloides Gold zu schützen, in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome feststellen. Es zeigte sich aber, daß Goldhydrosole, wie sie zur Bestimmung normaler Goldzahlen brauchbar sind, vom Nonylat (C_9) an abwärts nicht mehr geschützt werden. Goldhydrosolen (Au_F) mit Teilchen von 10 $\mu\mu$ Durchmesser gegenüber war die Schutzwirkung gut feststellbar.

Müller v. Blumenkron fand bei Anwendung dieser Goldhydrosole folgende Schutzzahlen (Tab. 17):

Tabelle 17.

Salze	Au_{10}-Zahlen
Na-Caprinat (C_{10}) . .	27— 35
Natr.-Nonylat (C_9) . .	68— 74
Na-Caprylat (C_8) . .	149—166

Zu entsprechenden Resultaten kam *Prosch*[31]), der die Schutzwirkung der Na-Salze gesättigter Fettsäuren gegenüber von Goldhydrosolen mit Teilchen von 14 $\mu\mu$ maß.

Die Resultate sind in folgender Tabelle 18 gegeben, wobei C mit dem Index die Zahl der Kohlenstoffatome der Salze der normalen Fettsäuren mit 6—16 C-Atomen bedeutet:

Tabelle 18.

Au_{14}-Zahlen	Na-Salze von
∞	C_6
∞	C_7
166	C_8
68	C_9
27	C_{10}
7,5	C_{11}
8,5	C_{12}
1	C_{14}
0,4	C_{16}

30) *Müller v. Blumenkron*, Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fettindustrie 42 (1922) S. 140.

31) *Prosch*, Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fettindustrie 42, 426 (1922).

Eine ähnliche Abhängigkeit der Schutzzahlen von der Größe der Molekularaggregate (festgestellt durch osmotische Messungen) fand *W. Biltz*[32]) bei der Untersuchung der Dextrine. Hier zeigten die Präparate mit dem geringsten osmotischen Druck die beste Schutzwirkung.

In beiden Fällen läßt der beobachtete Gang der Goldzahlen darauf schließen, daß mit steigenden wirklichen oder scheinbaren Molekulargrößen die Lösungen zunehmend kolloide Eigenschaften (kenntlich an der Schutzwirkung) annehmen.

Da Strukturänderungen in vielen Fällen auch eintreten bei Variationen der Konzentration oder der Temperatur und auch beim Altern von Kolloiden, so nimmt es nicht Wunder, wenn die Goldschutzzahlen auch von diesen Faktoren abhängig sind. Ein derartiges Verhalten wurde u. a. von *W. Biltz*[33]) an Dextrinen, von *Prosch*[34]) und *Kratz*[35]) an Alkalisalzen höherer Fettsäuren festgestellt.

Die Ursache der Schutzwirkung ist auf Grund vielfacher Erfahrungen in einer Vereinigung der Goldteilchen mit den Partikeln des Schutzkolloides zu sehen[36]).

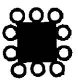


Fig 10
Kleine Gelatineteilchen, ein Goldteilchen bedeckend.

Falls die den Schutz ausübenden Kolloidteilchen kleiner und zahlreicher sind als die Goldteilchen, so werden sie sich an deren Oberfläche anlagern und auf diese Weise eine unmittelbare Berührung oder dichte Annäherung der entladenen Goldultramikronen verhindern. Eine derart von Schutzkolloidteilchen

---

[32]) *W Biltz*, Zeitschr f physik. Chemie 83, 703 (1913).
[33]) ibid. S. 700.
[34]) *Prosch*, Zeitschr. d. Öl- und Fettindustrie 42, 425—426 (1922).
[35]) *Kratz*, Zeitschr f. Öl- und Fettindustrie 44, 49 (1924)
[36]) Vergl bezügl. früherer Theorien und der Beweise für die mitgeteilte Auffassung: *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 80

umgebene Goldpartikel ist in vorstehender Figur 10[87]) schematisch dargestellt.

Auch wenn die schützenden Teilchen annähernd ebenso groß sind wie die Goldpartikeln, ist eine derartige Anordnung noch möglich; nur werden in diesem Falle die angelagerten Schutzkolloidteilchen die Goldoberfläche weniger zahlreich besetzen[88]).

Wenn die anderen kolloiden Partikeln größer sind als die Goldteilchen, tritt eine andere Art der Vereinigung ein. In diesem Falle lagern sich die Teilchen des Goldes an die des Schutzkolloides an (vgl. Fig. 11). Ist dieses in genügender Menge vorhanden, so bleiben die Goldteilchen, die an ihrem Platz fixiert sind, so weit voneinander entfernt, daß sie selbst nach der Entladung durch Elektrolyte sich einander nicht bis zur Farbänderung nähern können.

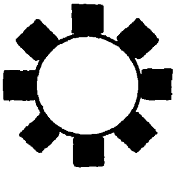


Fig. 11.
Großes Gelatineteilchen mit angelagerten Goldteilchen. Farbenumschlag — Fällung.

Da die Schutzkolloide in recht verschiedenen Zerteilungsgraden auftreten können, sind beide Möglichkeiten der Vereinigung an Teilchen des Goldes und des schützenden Kolloides zur Erklärung der Schutzwirkung heranzuziehen. In den zumeist relativ fein zerteilten kolloiden Lösungen von Gelatine, Hausenblase, Gummiarabikum z. B. muß man mit einer Anlagerung der Schutzkolloidteilchen an die Goldpartikeln rechnen. Stellt man andererseits Gelatinelösungen mit groben Teilchen

[87]) Das schwarze Viereck bedeutet ein Goldteilchen, die hellen Kreise Partikeln des Schutzkolloides

[88]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5 Aufl. Kap 80 S. 184 Fig. 88a und *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin S. 77 Fig. 16 Bd. 2 dieser Sammlung.

her, so lagern sich die Goldultramikronen an diese an[39]) (vgl Kap. 33). Ein entsprechender Vorgang liegt dem Goldschutz durch eine Reihe anorganischer Kolloide zugrunde (vgl. Kap. 31). Die bei der Schutzwirkung vorliegenden Verhältnisse sind ausführlich dargestellt in einer speziellen Monographie von *Joël*[39]).

Kapitel 33.

Fällung schwach alkalischen kolloiden Goldes durch Eiweißkorper[1]) *und deren Spaltprodukte*

Schulz und *Zsigmondy*[2]) zerlegten Eierklar durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat in Globulin, kristallisiertes und nicht kristallisierendes Albumin. Bei der weiteren Behandlung dieses letzteren Anteils wurde eine Fraktion erhalten, die, selbst nach der Reinigung durch Dialyse, Formolgold ohne Zusatz von Kochsalz spontan nach violett hin verfärbte. Ähnliche Erfahrungen teilte *Zunz*[3]) mit, der fand, daß eine Reihe von Albumosen und Peptonen alkalische Goldhydrosole koagulieren. Die Mengen davon, die dazu nötig sind, in 10 ccm Formolgold (Au_F) einen Umschlag nach violett oder seinen Nuancen zu bewirken, werden nach *Joël* als „Fällungszahlen"[4]) bezeichnet. Sie sind bei den einzelnen, einander chemisch vielfach sehr nahestehenden Eiweißspaltprodukten so verschieden, daß man sie zu deren Unterscheidung benutzen kann. Eine schützende Wirkung wurde bei diesen Präparaten nicht beobachtet. Die Ergebnisse von *Zunz* wurden bei der Wiederholung der Versuche durch *Gann*[5]) bestätigt.

---

[39]) *Zsigmondy* u. *Joël*, Zeitschr f. physik Chemie 113, 302—308 (1924) u *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig (1925), S. 72—76.

[1]) Vergl. dazu die eingehende Darstellung bei *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig 1925, S. 20—31 u. S. 59—90

[2]) *Schulz* u *Zsigmondy*, Hofmeisters Beiträge z chem Physiol. u. Pathol. 3, 137—160 (1902).

[3]) *Zunz*, Arch Internat d Physiol. 1, 427 (1904).

[4]) Vergl *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig (1925), S. 20.

[5]) *Gann*, Kolloidchem. Beihefte 8, 760 (1916)

Andererseits gibt es jedoch Kolloide, die in bestimmten Konzentrationen zwar einen ausgezeichneten Schutz ausüben auf alkalische Formolgoldhydrosole, die diese aber, wenn sie in passender Menge vorhanden sind, unter Farbumschlag fällen.

Dies Verhalten zeigen z. B. Gelatinelösungen mit nicht zu feinen Teilchen. *Menz*[6]) fand, daß Gelatinelösungen, in denen man auf Grund ihrer Herstellungsbedingungen das Vorhandensein grober Teilchen annehmen mußte, Formolgoldhydrosole unter Purpurfärbung ganz oder teilweise ausfällten. Feinteilige Gelatinelösungen zeigten dieses Verhalten nicht. Eingehendere Untersuchungen von *Zsigmondy* und *Joël*[7]) an den gleichen Materialien erweiterten die Kenntnis dieses Vorganges. Sie fanden, daß eine grobteilige Gelatinelösung zunächst Au_P in der Färbung unbeeinflußt lassen kann. Bei abnehmenden Mengen tritt eine Verfärbung über violettrot nach blauviolett ein. Anwesenheit der Gelatine in noch geringeren Mengen bewirkt dann wiederum keine merkliche Änderung des Goldhydrosols. Zusatz von Chlornatrium in der bei der Bestimmung der Goldzahl angewandten Konzentration zeigt, daß die Gelatine hier bei genügender Menge das Goldhydrosol schützt. Bei abnehmenden Konzentrationen tritt Farbumschlag nach violett, schließlich nach blau ein.

Die folgende Tabelle 19[8]) stellt die Einwirkung von grobteiliger Gelatinelösung auf ein Formolgoldhydrosol dar[9]) bei Abwesenheit und nach Zusatz von Chlornatrium.

Mit zunehmender Feinteiligkeit der Gelatinelösungen nimmt das spontane Fällungsvermögen allmählich ab, um schließlich ganz zu verschwinden. Das Vorhandensein geringer, an sich unterschwelliger Elektrolytmengen in der angewandten Gelatine-

---

6) *Menz*, Zeitschr. physik. Chemie 66, 136 (1909).

7) *Zsigmondy* u. *Joël*, Zeitschr. f. physik. Chemie 113, 299—312 (1924).

8) Vergl. *Zsigmondy* u. *Joël*, Zeitschr. f. physik. Chemie 113, 308 (1924) und *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig (1925), S. 74

9) Eine ähnliche Erscheinung wurde beobachtet beim Schütteln einer Suspension von reinem Tonerdegel (Al_2O_3) mit einem Formolgoldhydrosol (siehe auch Kap. 31 dieser Monographie) (vergl. *Zsigmondy* u. *Joël*, Zeitschr. f. physik Chemie 113, 302 (1924) u. *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig (1925), S. 73.

Tabelle 19.

Französische Gelatine, chlorfrei, als 1 %ige Lösung abgekühlt, 2 Tage bei 15° abgestanden, vor dem Versuch 100fach mit Wasser verdünnt

Nr	mg Gelatine in 1 ccm aq. dest.	Au_F ccm	Farbe	Nach Zusatz v 0,5 ccm 10 % NaCl-Lösung
1	0,1	5,0	rot	rot
2	0,05	5,0	"	"
3	0,025	5,0	"	"
4	0,012	5,0	"	"
5	0,006	5,0	"	violettrot
6	0,003	5,0	violettrot	blau
7	0,0015	5,0	violett	"
8	0,0007	5,0	blauviolett	"
9	0,00035	5,0	violett	"
10	0,00017	5,0	violettrot	"
11	0,00008	5,0	rot	"
12	0,00004	5,0	"	"

lösung bewirkt jedoch auch hier bei gewissen Gelatinekonzentrationen eine Fällung, die der bei grobteiliger Gelatine spontan auftretenden analog ist[9]). In beiden Fällen schließen je zwei Konzentrationsgebiete des Kolloides, in denen das Goldhydrosol unverändert erscheint, eine Zone der Verfärbung ein. Der relativ hohe Gelatinegehalt der ersten Zone bedingt vollkommenen Goldschutz, der in den beiden anderen Zonen fehlt.

Auch bei Globulin aus Eiern, bei Edestin, Eierklar und Blutserum[10]) ergaben sich analoge Einwirkungszonen.

Globulin und Edestin verhielten sich wie feinteilige Gelatine. Nur bei einem geringen, an sich unterschwelligem Gehalt an Chlornatrium waren sie imstande, Fällung hervorzurufen Eierklar und Blutserum enthielten ebenfalls unterschwellige Elektrolytmengen. Die hier auftretenden Erscheinungen ähneln sehr denen, die bei der *Lange*schen Goldsolreaktion zu beobachten sind[11]).

Der Zerteilungsgrad der angewandten Goldhydrosole war insofern von Einfluß, als der Farbumschlag bei feinerteiligen Goldhydrosolen bereits bei einer höheren Kolloidkonzentration einsetzt als bei gröberteiligem. Auch hinsichtlich der Breite

[10]) Vergl. *Joël*, ibid. S. 28—30.

[11]) Vergl. *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig (1925), Kap. 3.

der Fällungszone und der Intensität der Verfärbung ergeben sich Unterschiede in Abhängigkeit von der Teilchengröße des angewandten Goldes.

Teilweise Fällung eines Formolgoldhydrosols (Au_F; 20 $\mu\mu$) wurde von *Voigt*[12]) beobachtet beim Hinzufügen technisch angewandter Schutzkolloide. Zwei derartige Präparate, die sich in Lösungen gleicher Konzentration vor allem durch ihre ultramikroskopisch festgestellten Teilchengrößen unterschieden, verringerten beim Mischen mit dem genannten Goldhydrosol dessen Teilchenzahlen verschieden stark. Das Schutzkolloid mit den gröberen Teilchen setzte die ursprüngliche Teilchenzahl auf etwa den zehnten Teil der ursprünglich vorhandenen herab, während das feiner verteilte Schutzkolloid nur eine Abnahme der Teilchen auf etwa ein Drittel bewirkte. Im ersten Fall waren nach dem Zusatz des Schutzkolloids vorwiegend braune Ultramikronen (vgl. Kap. 24) zu beobachten, im zweiten Fall war die überwiegende Mehrzahl der Partikeln grün (vgl. Kap. 24). Diese Beobachtung bestätigt durchaus die Anschauungen, die *Zsigmondy* und *Joel*[7]) über den Zusammentritt von Goldteilchen und Schutzkolloidteilchen verschiedener Größe mitteilten. Man darf annehmen, daß die vorwiegend groben Partikeln im ersten Fall Goldteilchen an ihrer Oberfläche anlagerten und so stark näherten, daß Farbenumschlag eintrat (vgl. Kap. 32); ultramikroskopisch erscheint ein derartiges Aggregat als ein einziges braunes Teilchen (vgl. Kap. 24). In dem feiner verteilten Schutzkolloid waren offenbar nur wenige gröbere Teilchen imstande, Goldteilchen in dieser Weise anzulagern, während vermutlich die feineren Partikeln die Goldultramikronen umgaben (vgl. Kap. 32), die dabei im Ultramikroskop unverändert grün erscheinen. *Voigt* weist darauf hin, daß die Verringerung der Teilchenzahl in Formolgoldhydrosolen durch gewisse Schutzkolloide gelegentlich als charakteristisches Merkmal für diese dienen kann[18]).

[12]) Persönliche Mitteilung an die Verfasser. Die Arbeit erscheint in der Kolloidzeitschr. 1925.

[18]) Über den Einfluß des Zerteilungsgrades eines Schutzkolloides auf die Goldzahl vgl Kap. 32.

Albumin, Dextrin, Gummiarabikum und Natriumoleat[8]) bewirkten keinerlei Fällung des Formolgoldes, weder spontan noch bei Anwesenheit von Chlornatrium in den Schutzkolloiden.

Demnach wirken also eine Reihe von Kolloiden ausschließlich schützend auf alkalische Formolgoldhydrosole (z. B. Albumin, Dextrin).

Andere fällen dieses, ohne Schutz ausüben zu können (Albumosen, Peptone).

Wieder andere verursachen sowohl Fällung als auch Schutz Au_F gegenüber (z. B. Gelatine, Edestin).

Die Ursachen der letztgenannten Erscheinung wurden durch Untersuchungen von *Zsigmondy* und *Joël*[7]) weitgehend geklärt. Sie sind zu suchen in der Aneinanderlagerung der Teilchen des Goldes und des Kolloides, die je nach der Große und dem Verhältnis der Zahlen beider Arten von Partikeln in verschiedener Weise erfolgen können. Auch der Einfluß des Zerteilungsgrades der angewandten Goldhydrosole auf die Lage und Ausdehnung der Fällungszone fand auf dieser Grundlage eine Erklärung. Die dabei obwaltenden Verhältnisse sind eingehend dargestellt in der Monographie von *E. Joël*, „Das kolloide Gold in Biologie und Medizin", Leipzig 1925, Kap. 2 und 6. Dortselbst sind auch die bei der *Lange*schen Goldsolreaktion auftretenden Erscheinungen beschrieben und in Zusammenhang gebracht mit den vorstehend mitgeteilten Einwirkungsmöglichkeiten zwischen mehr oder weniger elektrolythaltigen Eiweißlösungen und alkalischen Goldhydrosolen.

Kapitel 34.

Fällung saurer Goldhydrosole und Umschlagszahl.

Schwach saure, hochrote Goldhydrosole werden durch oft sehr geringe Mengen vieler höhermolekularer stickstoffhaltiger organischer Substanzen basischer oder amphoterer Natur unter Verfärbung koaguliert; stickstoffreie Substanzen erweisen sich dagegen in derart kleinen Mengen meist als wirkungslos[1]).

[1]) Vergl. *Zsigmondy*, Göttinger Nachrichten (1916) Heft 2 S. 177.

Als quantitatives Maß für diese Wirkung wurde von *Zsigmondy* der Begriff der Umschlagszahl (U-Zahl oder U.Z.) eingeführt. Als Umschlagszahl wurde diejenige Anzahl Milligramme einer Substanz bezeichnet, die in 10 ccm der sauren Goldlösung Au_{FS} [2]) oder Au_{Do} [3]) einen Umschlag von rot nach violett erzeugt.

Die U-Zahl wird bestimmt, indem man eine sehr verdünnte Losung bekannter Konzentration des fällenden Agens aus einer Bürette mit feiner Teilung tropfenweise zu 10 ccm des sauren Goldhydrosols hinzufügt. Dieses befindet sich in einem geräumigen Kolben, der während des Zusatzes des Fällungsmittels ständig geschüttelt wird.

Um reproduzierbare Werte der U-Zahl zu erhalten, muß das Goldhydrosol genau den vorgeschriebenen Gehalt an überschüssiger freier Saure enthalten. Außerdem darf der Zusatz des fällenden Agens nur in sehr kleinen Quantitäten auf einmal erfolgen. Bei plötzlichem Zusatz größerer Mengen tritt sonst nicht ein Umschlag, sondern häufig geradezu Schutzwirkung ein. Die Gefäße, die saure kolloide Goldlösungen aufnehmen sollen, müssen sehr sorgsam gesäubert sein, da diese besonders empfindlich sind. Vor allem ist ein Anfassen derjenigen Gefäßteile, die mit dem Hydrosol in unmittelbare Berührung kommen, mit den Fingern durchaus zu vermeiden; denn Schweiß u. dgl., der an der Haut abgesondert wird, wirkt selbst in sehr geringen Mengen koagulierend auf saure Goldhydrosole.

Bei genauer Innehaltung der gegebenen Vorschrift sind die Werte der U-Zahl durchaus zu reproduzieren und vergleichbar.

Von *Zsigmondy* [1]) wurden für eine Reihe von Kolloiden die U-Zahlen bestimmt, die in der folgenden Tabelle 20 angeführt sind.

---

[2]) Au_{FS} ist ein Formolgoldhydrosol (Au_F), dem nach der Herstellung 1,1 Millimol überschüssige Salzsäure auf 1000 ccm hinzugefügt wird. (100 ccm Au_F werden mit 8,8 ccm 0,1 n HCl angesäuert.)

[3]) Au_{Do} ist ein nach *Donau* durch Reduktion mittels gasförmigen Kohlenmonoxydes erhaltenes Goldhydrosol (vergl. Kap. 7).

Tabelle 20.

	U-Zahl	Goldzahl
Gelatine	0,002 —0,004	0,005—0,01
Hämoglobin (Merck)	0,0015—0,003	
Albumin (Merck)	0,002 —0,003	0,1 —0,2
Kasein	0,002 —0,004	0,01 —0,08
Wittepepton	0,002 —0,0085	
Fuchsin	0,002 —0,003	

Die Werte der Tabelle zeigen, daß trotz sehr verschiedener Goldzahlen die U-Zahlen einer Reihe von Stoffen, vor allem eiweißartiger Körper, nahezu gleich sind. Gleichzeitig zeigt die Tabelle, daß die U-Zahl die Einwirkung noch viel geringerer Mengen gewisser Kolloide auf kolloides Gold zu erkennen gestattet als die Goldzahl.

J. A. Gann[4]) hat im Institut für anorganische Chemie in Göttingen viele organische Verbindungen unter Berücksichtigung ihrer Konstitution auf ihre Fähigkeit untersucht, saure Goldhydrosole zu fällen. Bei seinen Versuchen wurden Zerteilungsgrad, Konzentration und Säuregehalt der angewandten Goldhydrosole variiert, desgleichen die Verdünnungsgrade des Fällungsmittels. Bei der Bestimmung der U-Zahlen selbst wurde auf alle erkennbaren Fehlermöglichkeiten weitgehend Rücksicht genommen.

Gann fand in Übereinstimmung mit *Zsigmondy*, daß, soweit bisher bekannt ist, organische Verbindungen nur dann in minimalen Mengen fällend wirken, wenn sie mehr als eine Aminogruppe im Molekül enthalten. Zu seinen Untersuchungen wandte er vorwiegend Au_{Do} und Au_{Fs} an (vgl. Anm. 2 u. 3).

Für Albumosen und Peptone wurden die in der folgenden Tabelle 21 angegebenen Werte gefunden.

Es zeigt sich in Übereinstimmung mit *Zsigmondys* Beobachtungen, daß die höheren Albumosen annähernd einander gleiche U-Zahlen aufweisen. Die einfacheren Peptone wirken bereits weniger stark fällend.

4) *Gann*, Inaug.-Diss. Göttingen 1916; Koll. Beih. 8, 251—296 (1916).

Tabelle 21.

U-Zahl mit Albumosen und Peptonen.

Substanz	Konzentration %	Au_{Do}	Au_{Fs}
Gelatine	0,001 —0,01	0,002 —0,004	0,002 —0,004
Wittepepton	0,0001—0,01	0,002 —0,004	0,002 —0,004
Heteroalbumosen	0,001 —0,01	0,002 —0,008	0,002 —0,004
Protoalbumosen	0,001 —0,01	0,003 —0,004	0,0020 —0,0035
Deuteroalbumosen A	0,0005—0,02	0,002 —0,004	0,0025 0,004
Deuteroalbumosen B	0,001 —0,01	0,0020—0,0035	0,0020 0,003
Deuteroalbumosen C	0,001 —0,01	0,003 —0,004	0,0020 —0,0035
Peptone	0,01 —0,10	0,04 —0,06	0,04 —0,06
Erepton (nach *Abderhalden*)	0,001 —0,10	0,02 —0,04	0,02 —0,03

Noch höhere U-Zahlen zeigen die Polypeptide und Aminosäuren (vgl. Tabelle 22).

Die niederen Aminosäuren und einfachen Polypeptide erweisen sich nach den Werten der Tabelle 22 als sehr wenig fällend. Das Histidinchlorhydrat mit seinen drei Aminogruppen und dem Fünfring in der Molekel hat bereits eine wesentlich geringere U-Zahl und bildet bezüglich seiner Wirkung auf saures Gold etwa den Übergang von den wenig fällenden einfacheren Eiweißabbauprodukten zu den Peptonen (vgl. Tab. 22).

Tabelle 22.

U-Zahl mit Polypeptiden und Eiweißabbauprodukten.

Substanz	Formel	Konzentration in %	Au_{Fs}	Au_{Do}
Glykokoll	$CH_2NH_2—COOH$	4	80	80
Leuzin	$(CH_3)_2>CH—CH_2—CHNH_2—COOH$	1	40	40
Leuzylglyzin	$(CH_3)_2>CH—CH_2—CHNH_2—CO—NHCH_2—COOH$	2	20	20
Asparaginsäure	$COOH—CHNH_2CH_2—COOH$	0,4*)	20	20
Histidinchlorhydrat	$HC=C—CH_2—CHNH_2—COOH$ (Ring: HC=C, HN, N, CH; HCl am CHNH₂)	0,4—0,004	0,10—0,16	0,12—0,20

*) Gesättigte Lösung.

Gleichzeitig zeigt die kleine U-Zahl des Histidinchlorhydrats gegenüber den anderen betrachteten Aminosäuren, daß mit der Zahl der basischen Aminogruppen die fallende Wirkung der Molekel stark wächst.

Besonders stark prägt sich diese Abhängigkeit aus bei einigen basischen Farbstoffen, deren U-Zahlen in der folgenden Tabelle 23 gegeben sind.

Tabelle 23.

U-Zahl mit basischen Azofarbstoffen.

Farbstoff	Formel	U-Zahl mit Au_{Fs} *) und Au_{Do}
Anilingelb	$C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$	> 0,20
Chrysoidin	$C_6H_5-N=N-C_6H_3<{NH_2 \atop NH_2}$	0,0065—0,009
Bismarckbraun**)	$C_6H_4<{N=N-C_6H_3<{NH_2 \atop NH_2} \atop NH_2}$ und $C_6H_4<{N=N-C_6H_3<{NH_2 \atop NH_2} \atop N=N-C_6H_3<{NH_2 \atop NH_2}}$	0,003—0,005

*) Konzentration aller Farbstoffe 0,001 %ig.

**) Bismarckbraun ist ein Gemisch der beiden angegebenen Substanzen.

Anilingelb mit einer einzigen Aminogruppe wirkt relativ wenig fällend. Chrysoidin mit zwei Aminogruppen zeigt bereits eine ca. 25 mal kleinere U-Zahl, und diese nimmt beim Bismarckbraun, das neben einem Körper mit zwei Aminogruppen noch eine Verbindung mit vier Aminogruppen enthält, noch weiter ab.

Eine starke Fällungswirkung zeigen die basischen Farbstoffe der Di- und Triphenylmethanreihe. Wie aus der folgenden Tabelle 24 zu ersehen ist, zeigen diese Stoffe die gleichen

U-Zahlen wie die Eiweißkörper. Für das Fuchsin war dies schon von *Zsigmondy*[5]) festgestellt worden (vgl. auch Tabelle 20).

Tabelle 24.
U-Zahl mit Di- und Triphenylmethanfarbstoffen und verwandten Verbindungen.

Farbstoff	Formel	U-Zahl mit Au_{P_h} *)
Auramin	$C \begin{cases} C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ NH \cdot HCl \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \end{cases}$	0,008 —0,005
Malachitgrün	$C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{cases}$	0,0025—0,004
Rosanilinchlorhydrat	$C \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases} \\ C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 = NH_2Cl \end{cases}$	0,001 —0,002
Methylviolett	$C \begin{cases} C_6H_4 - N \begin{cases} H \\ CH_3 \end{cases} \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{cases}$	0,002 —0,008
Viktoriablau	$C \begin{cases} C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 - N(CH_3)C_{10}H_7 \\ C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{cases}$	0,008 —0,005
Nachtblau	$C \begin{cases} C_6H_4 - N(C_2H_5)_2 \\ C_{10}H_6 - N \begin{cases} H \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases} \\ C_6H_4 = N(C_2H_5)_2Cl \end{cases}$	0,0025—0,0035
Methylgrün CO	$C \begin{cases} C_6H_4 - N(CH_3)_3Cl \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{cases}$	0,008 —0,005

*) Konzentration aller Farbstoffe 0,001 prozentig.

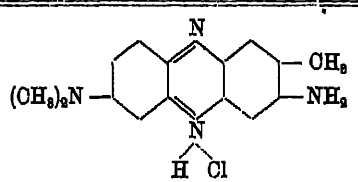
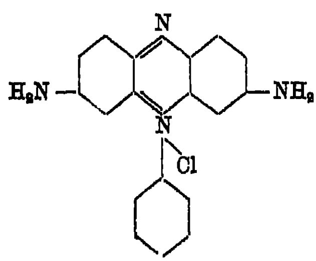
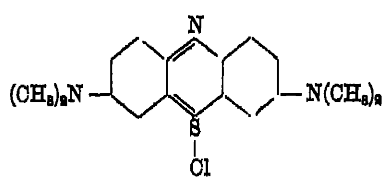
Das Fuchsin betätigt Säuren gegenüber gewöhnlich nur eine Valenz und gilt deshalb als ein einwertiger basischer Farb-

[5]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. anorg. Chemie 96, 288 (1916).

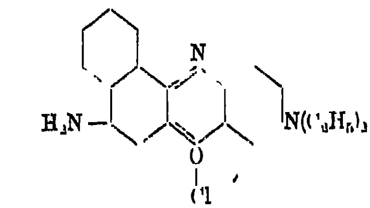
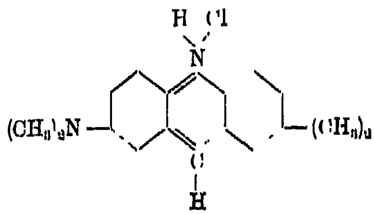
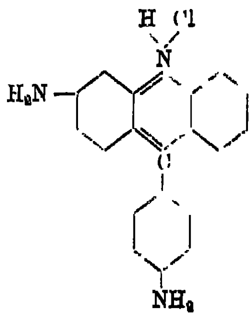
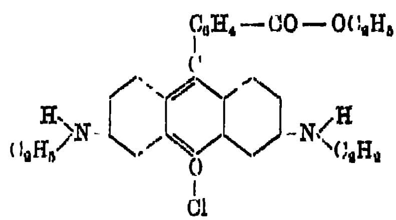
stoff. Mit dieser Auffassung ist seine stark fällende Wirkung sauren Goldhydrosolen gegenüber nicht ohne weiteres zu erklären, da einwertige Elektrolyte nicht imstande wären, in so geringen Mengen kolloides Gold zu entladen. Man muß vielmehr annehmen, daß sich hier das Fuchsin (bzw. Rosanilinchlorhydrat) entsprechend seinen drei Aminogruppen wie ein dreiwertiger Körper dem Golde gegenüber verhält. Entsprechendes gilt von den anderen Di- und Triphenylmethanfarbstoffen der Tabelle 24. Niedrige U-Zahlen, sehr ähnlich denen der Eiweißkörper, haben auch die stickstoffreichen Farbstoffe der Chinconimin- und Akridinreihe (vgl. die folgende Tabelle 25).

Tabelle 25.

U-Zahl mit Chinconimin- und Akridinfarbstoffen

Farbstoff	Formel	U-Zahl mit Au_{Fs} *)
Neutralrot		0,0025—0,0040
Safranin		0,002 —0,0035
Methylenblau 2		0,0015—0,0020

*) Konzentration aller Farbstoffe 0,001 prozentig.

Farbstoff	Formel	U-Zahl mit Au$_{Fa}$ *)
Nilblau		0,002—0,004
.kridinorange		0,002—0,004
Chrysanilin		0,001—0,002
Rhodamin 6 G**)		0,008—0,012

**) Rhodamin 6 G ist ein Xanthenfarbstoff.

Gemeinsam sind den Körpern dieser Gruppe je zwei Amino- uppen, außerdem enthalten diese Verbindungen Gruppen mit



in denen N, S, O basischen Charakter haben. Um die geringen U-Zahlen dieser Verbindungen zu erklaren, kann man annehmen, daß auch diese Gruppen neben den Aminogruppen für die Entladung der Goldteilchen mit verantwortlich sind. Die wenn auch geringen Verschiedenheiten der U-Zahlen dieser Stoffe trotz der häufig gleichen Anzahl basischer Gruppen in der Molekel sind auf konstitutive Einflüsse zurückzuführen Z. B. wird durch Anlagerung eines Benzolringes die fällende Wirkung des betreffenden Körpers, wohl infolge der Änderung des Molargewichtes, etwas herabgesetzt. Im gleichen Sinne wirkt die Anwesenheit eines Säureradikals in der Molekel.

Die kleinsten bisher beobachteten U-Zahlen wurden in der Gruppe der Alkaloide gefunden, und zwar bei den Chininbasen. Die U-Zahlen dieser Klassen von organischen Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 26 gegeben.

Tabelle 26.

U-Zahl mit Alkaloiden

Alkaloid	Formel der Basen	Konzentration	U-Zahl mit Au_{Fs}
Chininbasen			
Chininchlorhydrat **)	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	0,0001 bis 0,001 prozentig	0,0008—0,0012
Conchininchlorhydrat . .	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	0,001	0,001 —0,0013
Cinchoninchlorhydrat .	$C_{19}H_{12}ON_2$	0,001	0,001 —0,0018
Cinchonidinchlorhydrat. .	$C_{19}H_{22}ON_2$	0,001	0,0008—0,0012
Strychninbasen			
Stychninnitrat*) . . .	$C_{21}H_{22}O_2N_2$	0,01	0,008 —0,012
Brucinchlorhydrat**) .	$C_{23}H_{26}O_4N_2$	0,01	0,02 —0,025
Opiumbasen			
Morphinchlorhydrat**) .	$C_{17}H_{19}O_3N$	0,1	0,13 —0,18
Kodeinchlorhydrat . .	$C_{18}H_{21}O_3N$	0,1	0,13 —0,18
Thebainchlorhydrat*)**) .	$C_{19}H_{21}O_3N$	0,01	0,025 —0,035
Narkotinchlorhydrat. . .	$C_{22}H_{23}O_7N$	0,02	0,030 —0,040
Kokainbasen			
*Kokainchlorhydrat .	$C_{17}H_{21}O_4N$	0,1	0,15 —0,20
Atropinsulfat	$C_{17}H_{23}O_3N$	0,1	0,15 —0,20

*) Zwei verschiedene Präparate gaben ganz gleiche Werte.

**) Au_{Do} und Au_{Fs} gaben dieselbe U-Zahl. Die Werte mit Au_F waren unregelmäßig größer, z. B. Chinin zweimal, Bruzin sechsmal, Thebain zwölfmal und Morphin zwanzigmal größer als mit Au_{Fs}

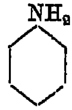
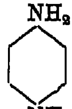
Die einzelnen Gruppen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer fällenden Wirkung ziemlich stark. Die Chininbasen besitzen zwei stickstoffhaltige basische Gruppen, die anderen Basen deren nur je eine[°]). Demgemäß haben auch die Chinaalkaloide die kleinsten U-Zahlen. Deren starke Verschiedenheiten bei den anderen Gruppen trotz der gleichen Anzahl von basischen Stickstoffatomen, und ebenso die Schwankungen innerhalb ein und derselben Klasse der Alkaloide müssen auf konstitutive Einflüsse zurückgeführt werden, ohne daß diese bei dem sehr verwickelten Aufbau der Molekel bisher im einzelnen erkannt worden sind.

Besonders gut zu übersehen ist die Abhangigkeit der U-Zahlen vom Bau der Molekeln bei den relativ einfach gebauten Aminen. Hier zeigt sich, daß durchweg die Fällungswirkung mit der Anzahl der Aminogruppen in der Molekel steigt.

Einige Beispiele sind in der folgenden Tabelle 27 gegeben.

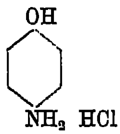
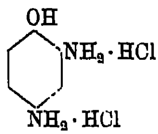
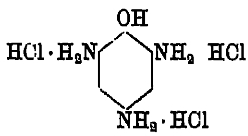
Tabelle 27.

U-Zahlen mit Aminen.

Amin	Formel	Konzentration	U-Zahl mit Au_{Fs}
Diäthylaminchlorhydrat	$(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$	4 %ig	10—12
Pentamethylendiaminchlorhydrat *)	$HCl \cdot NH_2 \cdot (CH_2)_5NH_2HCl$	0,05 %ig	0,15—0,20
Anilinchlorhydrat	$NH_2 \cdot HCl$ 	4,0	8—12
m-Phenylendiaminchlorhydrat	NH_2 HCl  NH_2 HCl	0,2	0,5—0,9
p-Phenylendiaminchlorhydrat	$NH_2 \cdot HCl$  $NH_2 \cdot HCl$	0,2	0,2—0,5

*) Lösung infolge von Kondensationsprodukten gelbbraun gefärbt.

°) Von den zwei N-Atomen der Strychnosalkaloide hat nur eines basische Eigenschaften.

Amin	Formel	Konzentration	U-Zahl mit Au_{F_8}
p Amidophenolchlorhydrat		1,0	2—3
1-, 2-, 4-Diamidophenolchlorhydrat		0,10 *)	0,1—0,2
1-, 2-, 4-, 6-Triamidophenolchlorhydrat		0,002 *)	0,004—0,006
p-Aminodiphenylaminchlorhydrat	$NH<^{C_6H_5}_{C_6H_4NH_2}$ HCl	0,01	0,04—0,06
Di-p-Diamidodiphenylaminsulfat	$NH<^{C_6H_4NH_2}_{C_6H_4NH_2}>H_2SO_4$	0,001	0,004—0,006

*) Bestimmung sofort nach Herstellung der Lösung.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß bei den Aminen einerseits sehr schwach fällende Substanzen gefunden werden (z. B. Diäthylaminchlorhydrat, Anilinchlorhydrat und p-Amidophenolchlorhydrat), andererseits U-Zahlen auftreten von der gleichen Größenordnung wie bei Eiweißkörpern (1-, 2-, 4-, 6-Triamidophenolchlorhydrat). Dazwischen gibt es eine Reihe von Übergängen.

Außerdem ist an dem Verhalten gewisser Amine der Einfluß der Aggregation auf die Fällungswirkung gut zu beobachten.

Bekanntlich kondensieren sich viele Phenole sehr leicht. Ein derartiger Vorgang ist gelegentlich an Farbänderungen schon äußerlich erkennbar. So verändert z. B. eine Lösung von 1-, 2-, 4-Diamidophenolchlorhydrat ihre Farbe mit der Zeit von farblos bis zu tiefrot. Prüft man die U-Zahlen verschieden

alter Lösungen dieses Stoffes, so findet man, daß im Verlauf der Zeit die Fällungswirkung sehr stark zunimmt bis zu einem Wert, der den bei Eiweißkörpern gefundenen U-Zahlen sehr nahe steht.

Auch das 1-, 2-, 4-, 6-Triamidophenolchlorhydrat, dessen Lösung in kurzer Zeit tiefblau wird, zeigt eine Abhängigkeit der fällenden Wirkung vom Alter der Lösung. Die bei den beiden genannten Körpern beobachteten Änderungen der U-Zahlen mit dem Alter der Lösungen drückt die folgende Tab. 28 aus

Tabelle 28.

Stoff	Alter der Lösung	Konzentration %	U-Zahl m. Au_{Fs}
1-, 2-, 4-Diamido-phenylchlorhydrat	0 Stunden	0,10	0,1 – 0,2
	1 Stunde	0,10	0,05 – 0,1
	2 Stunden	0,01	0,08 – 0,05
	∼ 1 Tag	0,005	0,005 – 0,01
	∼ $1^1/_2$ Tage	0,002	0,004 – 0,006
1-, 2-, 4-, 6-Triamido-phenylchlorhydrat	0 Stunden	0,002	0,004 – 0,006
	> 12 Stunden	0,002	0,008 – 0,005

Hier steigt also bei gleichbleibendem Stickstoffgehalt die Möglichkeit, saure Goldhydrosole zu fällen, mit dem Molargewicht. Die einfache Abhängigkeit wird jedoch gelegentlich gestört durch konstitutive Einflüsse. Wie aus der Tabelle 27 zu ersehen ist, hat das m-Phenylendiaminchlorhydrat eine höhere U-Zahl als das p-Phenylendiamininchlorhydrat. Die gegenseitige Stellung der Aminogruppen innerhalb der Molekel ist demnach von Einfluß auf die Fällungswirkung.

Im Zusammenhange damit sei erwähnt, daß die Einführung einer Aminogruppe oder eines Benzolringes in eine einfache Verbindung eine viel größere Veränderung der U-Zahl bewirkt als eine ähnliche Substitution in einem höher gebauten Molekül. Eine Zusammenstellung dieser Verhältnisse gibt die folgende Tabelle 29.

Tabelle 29.

	U-Zahl	Verhältnis
Anilinchlorhydrat	8 —12	25 1
p-Phenylendiaminchlorhydrat	0,3 — 0,5	
Malachitgrün	0,0025— 0,004	1,2 : 1
Methylviolett	0,002 — 0,003	
p-Phenylendiaminchlorhydrat	0,3 — 0,5	8 1
p-Amidodiphenylaminchlorhydrat	0,04 — 0,06	
Akridinorange	0,002 — 0,004	2 . 1
Chrysanilin	0,001 — 0,002	

Auch Abkommlinge des Harnstoffes und stickstoffhaltige heterozyklische Verbindungen sind imstande, saure Goldhydrosole zu fällen. Indes sind hier die U-Zahlen sehr viel höher als etwa bei den Eiweißkörpern oder Farbstoffen. Harnstoff selbst wirkt kaum fällend, ersetzt man indes die = C = O-Gruppe durch = C = NH, wie im Guanidin, so verursachen schon 2—3 mg einen Farbumschlag. Unter den heterozyklischen Verbindungen zeigte eine Lösung von Piperidin, das infolge seines Alters anscheinend polymerisiert war, starke Verschiedenheiten der U-Zahlen bei einzelnen durch Destillation erhaltenen Fraktionen. Der Destillationsrückstand erwies sich auch hier, vermutlich entsprechend einem höheren Molekulargewicht, als bedeutend stärker fällend als das abdestillierte Produkt.

Auch Einflüsse äußerer Art, d. h. solche, die nicht in der Konstitution oder der Zusammensetzung des fällenden Stoffes zu suchen sind, sind hinsichtlich ihrer Wirkung auf die U-Zahlen untersucht worden. Dahin gehören: Konzentration des Fällungsmittels, Verdünnung und Zerteilungsgrad der Goldhydrosole sowie deren Gehalt an Wasserstoffionen.

Es hat sich gezeigt, daß die U-Zahlen in weiten Grenzen von der Konzentration des Fällungsmittels unabhängig sind[7]). Bei hohen Konzentrationen ergeben sich zu hohe Werte, für die indes andere Einflüsse, wie z. B. die Schwierigkeit einer genauen Dosierung sehr kleiner Kolloidmengen bei konzentrierten

7) Vergl. Gann, Kolloidchem. Beihefte 8, 277—281 (1916).

Lösungen oder Anlagerung des Goldes an grobe Teilchen[8]) (vgl. Kap. 31), nicht außer Betracht bleiben dürften. Von der Teilchengröße und dem Verdünnungsgrade des angewandten Goldhydrosols sind die U-Zahlen im großen ganzen nahezu unabhängig, wenigstens bei stark fällenden Stoffen[9]). Die Körper mit an und für sich schon großen U-Zahlen (z. B. Kokainchlorhydrat, Histidinchlorhydrat) wirken auf gröberteilige saure Goldhydrosole wesentlich schwächer fällend als auf feinere.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffionenkonzentration der kolloiden Goldlösungen auf die Werte der Umschlagszahlen. *Gann*[10]) fand, daß sowohl saure Formolgoldhydrosole (Au_{Fs}) wie auch durch Reduktion mit CO nach *Donau* gewonnene saure kolloide Goldlösungen (Au_{Do}), ebenso wie solche, die mittels Hydrazinhydrat (Au_{HH}) und Hydroxylaminchlorhydrat (Au_{Hyx}) hergestellt waren, fast genau die gleichen U-Zahlen ergeben, vorausgesetzt, daß der Gehalt an überschüssiger freier Säure annähernd der gleiche war.

Verschiedenheiten der Wasserstoffionenkonzentration der angewandten Goldhydrosole beeinflussen die Umschlagszahlen merklich; die hier vorliegenden Verhältnisse zeigt eine von *Gann*[11]) gegebene Tabelle 30.

Wie die Tabelle 30 zeigt, nehmen die U-Zahlen mit steigender $H^{\cdot}$-Konzentration durchweg ab. Die Änderungen sind am größten in der Nähe des Neutralpunktes; bei relativ höheren Konzentrationen spielen geringe Änderungen der H-Konzentration praktisch keine Rolle mehr.

Hierher gehören auch Versuche von *Joël*[12]), der fand, daß bei abnehmenden Mengen des im Formolgoldhydrosol verhan-

[8]) Daß eine Vergröberung der Kolloidteilchen die fällende Wirkung herabsetzen bezw. sogar aufheben kann, wurde von *Zsigmondy* (Zeitschr. f. anorg. Chemie 96, 280 [1916]) bei einer verdünnten Kaseinlösung gefunden, deren Teilchen durch aus der Luft aufgenommene Kohlensäure vergröbert waren. Peptisation der Teilchen stellte die ursprünglich gefundene U-Zahl wieder her.

[9]) *Gann*, Kolloidchem. Beihefte 8, S. 288—287 (1916).

[10]) *Gann*, Kolloidchem. Beihefte 8, 287—289 (1916).

[11]) ibid. S. 281.

[12]) *Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin, Leipzig 1925, S. 27/28

Tabelle 30.

Einfluß der (H^+)-Konzentration auf die U-Zahl.

Goldsol *)	Gelatine 0,001 %	Rosanilin chlorhydrat 0,001 %	Chinin-chlorhydrat 0,0005 %	Kokain-chlorhydrat 0,1 %	Histidin-chlorhydrat 0,04 %	Antipyrin 4 %
Au_F (HCl) = − 2,740 Milliäquivalent / pro Liter	∞	0,003 —0,004	0,0015—0,0020	1,2 —2,0	> 2,00	> 120
Au_{Fo} (HCl) = 0,000 Milliäquivalent / pro Liter	0,0025—0,0050	0,002 —0,003	0,0010—0,0015	0,45—0,65	0,56—0,88	> 120
Au_{Fs} (HCl = + 1,164 Milliäquivalent / pro Liter	0,0020—0,0040	0,0012—0,002	0,0008—0,0011	0,14—0,20	0,09—0,14	24—32
Au_{Fss} (HCl = + 2,500 Milliäquivalent / pro Liter	0,0015—0,0035	0,001 —0,002	0,0007—0,0011	0,12—0,20	0,06—0,10	10—16

*) Die HCl-Konzentration wurde anstatt der (H^+) angegeben. Da das Goldsol unmittelbar vor den Versuchen nicht gekocht wurde, dürfte die wahre (H^+) infolge Kohlensäureaufnahme aus der Luft etwas größer sein.

denen überschüssigen Alkalis der durch Gelatine spontan hervorgerufene Umschlag (vgl. Kap. 33) bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen bei jeweils geringeren Gelatinekonzentrationen hervorgerufen wurde, je mehr man sich den Verhältnissen der U-Zahl näherte.

Die Fällung saurer Goldhydrosole durch eine Reihe stickstoffhaltiger Substanzen beruht auf der Entladung und Koagulation der Goldteilchen durch diese. Bei einer Reihe von einfachen Körpern muß man einfache Elektrolytfällung annehmen. Die U-Zahlen kolloid zerteilter Stoffe wird man auf Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide zurückführen. So wirken z. B. die typisch kolloid zerteilten Eiweißkörper in den Konzentrationen der U-Zahl nicht fällend, solange sie in alkalischer Lösung selbst negativ geladen sind. In saurer Lösung tragen sie jedoch positive Ladung und fällen als entgegengesetzt geladene Kolloide das Gold sehr stark.

Indes ist es nur ein formaler Unterschied, ob man sich die Entladung der Teilchen saurer Goldhydrosole und die Fällung hervorgerufen denkt durch Elektrolytwirkung oder durch Kolloide mit entgegengesetzter Ladung.

Zwischen zweifellos elektrolytartigen Körpern und ebenso einwandfreien kolloiden Substanzen bestehen hinsichtlich der U-Zahlen vielfache Übergänge. Es sei nur erinnert an die Änderungen der U-Zahlen bei der Polymerisation gewisser Aminophenole (vgl. S. 202) und an die stetige Zunahme der fällenden Wirkung von den einfachen Aminosäuren über die Peptone zu den Albumosen und Eiweißkörpern (vgl. Tabelle 31).

Tabelle 31.

Substanz	U-Zahl
Glykokoll	> 80
Leuzylglyzin . .	> 20
Histidin HCl . . .	0,10 —0,20
Pepton (aus Wittepepton) . . .	0,04 —0,06
Erepton	0,02 —0,04
Albumosen	0,002—0,004
Gelatine	0,002—0,004

Man erkennt hieraus, daß man bei den U-Zahlen den Übergang von reiner Kristalloidfällung zur Koagulation durch entgegengesetzte Kolloide beobachten kann.

Zudem zeigen höher molekulare, aber kristalloid zerteilte Farbstoffe, wie z. B. das Malachitgrün und das Methylviolett, die gleichen Umschlagszahlen wie Gelatine. Es ist also für die U-Zahlen völlig gleichgültig, durch welchen Entladungsmechanismus die Fällung zustande kommt. Ob eine Fällung durch Kristalloide oder durch entgegengesetzt geladene Kolloide vorliegt, kann man in den einzelnen Fällen an der Wirkung des im Überschuß zugesetzten Fällungsmittels erkennen. Entgegengesetzt geladene Kolloide bewirken, im Überschuß vorhanden, Schutz, während Kristalloide von einer gewissen Konzentration an aufwärts stets fällend wirken.

Als interessante Folgerung aus der Gleichheit der U-Zahlen der Eiweißkörper mit denen vieler Farbstoffe, gewisser Alkaloide und Amine ergibt sich, daß diese Körper alle auf die Masseneinheit bezogen annähernd gleiche Ladungen tragen[18]). Bei vielen Farbstoffen, die sonst allgemein als einwertig gelten, ist dies nur möglich, wenn man alle vorhandenen Aminogruppen als an der Ladung beteiligt annimmt.

Der oben mitgeteilte Einfluß der H·-Konzentration der Goldhydrosole auf die Werte der U-Zahlen ist wohl auf Änderungen der Dissoziation oder der Hydrolyse der fällenden Substanzen zurückzuführen. Besonders klar erscheinen diese Verhältnisse bei den Eiweißkörpern, die als amphotere Gebilde mit zunehmender H·-Konzentration einen bis zu einem bestimmten Punkte wachsenden Kationencharakter annehmen.

Kapitel 35.

Reversible Fällungen des Formolgoldes durch eiweißartige Körper.

Bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener Eiweißkörper auf saure und alkalische Hydrosole wurde der gesuchte reversible Farbumschlag des Goldhydrosols gefunden[1]).

[18]) Dies kann bei den kolloiden Stoffen zurückgeführt werden auf den zerteilenden Einfluß der im Goldhydrosol enthaltenen H-Ionen.

[1]) *Zsigmondy*, Zeitschr. f. anorg. Chemie 96, 285—286 (1916).

Nach der Vorschrift von *Zsigmondy* vermischt man 10 cc hochrotes Formolgold Au_F mit 0,1—0,25 ccm einer 0,01 %ige Kaseinlösung[2]). Dann werden 0,3—0,6 ccm einer 0,1 n-Salz säure hinzugesetzt, worauf Violett- oder Blaufärbung eintrit Hinzufügen von etwas Ammoniak erzeugt wieder Ro färbung[3]). Der reversible Farbumschlag erinnert an den vo Kongorot oder Benzopurpurin mit Säuren und Alkali und is zuweilen ganz überraschend schön.

. Man kann den reversiblen Farbumschlag auch mit de sauren Goldhydrosol Au_{Fs} erhalten, wenn man etwas meh Kasein, als zur Erreichung der U-Zahl (vgl. Kap. 34) nötig is anwendet, und nachträglich Ammoniak zusetzt.

Das Gold zeigt sich hier als, allerdings nicht sehr em findlicher, Indikator auf H- und OH-Ionen.

Eine Reihe von reversiblen Fällungen des Formolgold durch Eiweißkörper wurde von *Uhlenbruck*[4]) gefunden.

1. Versetzt man eine ganz schwach alkalische Lösung vo 0,0003 g Edestin in 1 ccm Wasser mit 9 ccm Au_F und set nun tropfenweise 0,01 n HCl hinzu, so erhält man nach 1 b 2 Tropfen einen blauen Niederschlag des vorher hochrote Goldes, der durch weiteren Säurezusatz wieder rot wird.

2. Edestin in schwach sauren Lösungen verschiedener Ko zentrationen ergibt in bestimmter Verdünnung eine Fällung zone (vgl. Kap. 33). Die Fällungen sind gut mit Alkali reve sibel; auch Säurezusatz bewirkt eine geringe Aufhellung.

3. Läßt man Eiweiß (Kasein, Edestin, Hühnereiweiß) fe mentativ abbauen, so erhält man beim Überschuß vom Ferme blaue Fällungen, die mit Alkali und Säure reversibel sind.

4. Wittepepton ergibt in Wasser eine schwach trübe Lösun die Formolgold Au_F stark fällt. Zusatz geringer Salzmenge von Säure oder Alkali bewirkt Rückkehr der hochroten Farb

---

[2]) 0,1 g Kasein nach *Hammarsten* werden in wenig überschüssig Ammoniak gelöst und hierauf auf 1000 ccm mit Wasser verdünnt.

[3]) Da Kasein und kolloide Goldlösungen nicht immer die gleiche I schaffenheit haben, empfiehlt es sich, die Verhältnisse zur Erzielung ein guten Farbumschlags durch Vorversuche auszuprobieren.

[4]) *P Uhlenbruck*, Persönliche Mitteilungen an die Verfasser.

5. Eiweiß, z. B. die Eiweißkörper des Blutes, ebenso Edestin, ergeben, in absteigenden Mengen mit Formolgold Au_F versetzt, eine hochrote Reihe. Flockt man das Eiweiß mit einer Spur Sulfosalizylsäure (10%ig), so erhält man schon bei sehr geringer Eiweißkonzentration eine feine, am Farbumschlag des Goldes erkenntliche Flockung, die gut alkalireversibel ist[4a]).

6. Hühnereiweiß wird im Verhältnis 1:30 in Wasser gelöst. Davon werden je 1 ccm mit je 5 ccm Formolgold in eine Reihe gebracht, die von alkalischer über neutrale in saure Reaktion übergeht. Nach 1—2 Tagen ist in den Versuchsröhrchen mit eben alkalischer Reaktion eine blaue Fällung zu beobachten, die mit Säure sehr gut reversibel ist und auch durch weiteren Alkalizusatz deutlich aufgehellt wird.

Alle diese Erscheinungen sind so zu deuten, daß die Goldteilchen sich zunächst mit den Eiweißteilchen vereinigen. Alle Vorgänge, die eine Zusammenlagerung der Eiweißteilchen zu gröberen Aggregaten verursachen, bewirken eine starke Näherung der Goldteilchen und somit Verfärbung[5]) (vgl. Kap. 33). Wird genügende Annäherung der Goldprotone gestattet, ein irreversibles Zusammentreten der Goldteilchen aber verhindert (z. B. dadurch, daß die Eiweißteilchen sich zwischen die Goldteilchen lagern), so werden alle Wirkungen, die die Eiweißaggregate wieder zerteilen, die Goldteilchen voneinander entfernen und die ursprüngliche Farbe wieder herstellen.

Als Vorgänge, die zu einer Vergröberung der Eiweißteilchen führen, kommen u. a. in Betracht:

Entladung durch Annäherung an den isoelektrischen Punkt, Hydrolyse, Zurückdrängung der Dissoziation und Bildung unlöslicher Verbindungen.

[4a]) Der Farbumschlag des Goldes erlaubt hier den Nachweis noch weit geringerer Eiweißmengen, als es durch die Erkennbarkeit der bloßen, ohne Anwesenheit von Formolgold, in Eiweißlösungen durch Sulfosalizylsäure hervorgebrachten Trübung möglich ist (Persönliche Mitteilung von *Uhlenbruck*).

[5]) Bei Überschuß an Eiweiß tritt vielfach entweder gar keine Verfärbung ein oder die Bildung rot gefärbter Flocken. In derartigen Fällen können sich die mit den Eiweißteilchen vereinigten Goldteilchen einander nicht genügend stark nähern, um Farbumschlag zu bewirken.

Einflüsse, die die Ladung erhöhen, können demgemäß zur Aufteilung der Eiweißaggregate führen. Ebenso die Aufteilung unlöslicher Verbindungen.

Diese Vorgänge wird man je nach der Lage des besonderen Falles zur Erklärung der reversiblen Fällung heranziehen.

Gelegentlich ist man in der Lage, die Änderungen des Zerteilungsgrades der Eiweißlösung unter dem Einfluß verschiedener Agenzien unmittelbar festzustellen.

Am Tyndallkegel einer Kaseinlösung ist zu erkennen, daß selbst sehr geringe Säuremengen die Teilchen vergröbern, während durch Ammoniak eine Aufteilung hervorgerufen wird[6]). Wittepepton, das bei Anwesenheit von wenig Kochsalz eine klare Lösung ergibt, ist in reinem Wasser stark getrübt. Zusatz von Säure oder Alkali läßt die Trübung verschwinden.

Eine klare Eiweißlösung wird durch Spuren von Sulfosalicylsäure getrübt. Die Lösung wird durch Alkali wieder klar.

In diesen letztgenannten, der unmittelbaren Beobachtung zugänglichen Fällen bewirken stets die Vorgänge, die eine Vergröberung der Eiweißteilchen erkennen lassen, bei Anwesenheit eines Goldhydrosols[7]) dessen Verfärbung. Andererseits stellen Einflüsse, bei denen Aufteilung der Aggregate beobachtet wurde. die ursprüngliche Farbe wieder her.

Diese Erfahrungen sprechen alle im Verein mit an anderen Systemen gemachten Beobachtungen (vgl. Kap. 33) für die Richtigkeit der anfangs gegebenen Erklärung des reversiblen Farbumschlages.

---

[6]) Vergl. *Zsigmondy*, Zeitschr. f anorg. Chemie 96, 280 (1916).

[7]) In geeigneten Mengenverhältnissen (vergl. auch Kap. 33).

G. KOLLOIDE GEMENGE ODER GEMISCHE.

Kapitel 36.

*Cassius*scher Goldpurpur

Durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Goldchloridlösungen entsteht ein zumeist purpurfarbener, gelegentlich auch brauner oder blauer Niederschlag, der in der Porzellanindustrie vielfache Verwendung findet und von *Andreas Cassius* in Leyden 1663 entdeckt worden ist.

Man kann den Purpur auch herstellen durch Zersetzen einer Legierung von Gold, Zinn und Silber in Salpetersäure.

Eine bewährte Vorschrift ist die folgende:

200 ccm Goldchloridlösung (mit 3 g Gold als $AuCl_4H$ im Liter), 250 ccm Zinnchlorürlösung (mit 3 g Zinn als $SnCl_2$ im Liter und einem ganz geringen Überschuß von Salzsäure) werden in 4 l Wasser unter heftigem Durchschütteln vereinigt. Nach dreitägigem Stehen ist der Purpur als dunkelviolettrotes Pulver abgesetzt und die Flüssigkeit darüber klar und farblos; sie enthält weder Gold noch Zinn. Der Niederschlag wird bis zum Verschwinden der Chlorreaktion durch Dekantieren gewaschen, auf ein Saugfilter gebracht und nochmals mit Wasser gewaschen. Der so gewonnene Niederschlag wird in Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von wenig konzentriertem Ammoniak unter Aufkochen in Lösung gebracht; der Überschuß an Ammoniak kann weggekocht werden. Man erhält eine vollkommen klare Lösung von *Cassius*schem Purpur.

Obgleich schon früher von *Richter*, *Gay Lussac* u. a. Gründe dafür angeführt worden sind, daß der Purpur eine Mischung

---

[1] *Zsigmondy*, Liebigs Annalen 301, 365 (1898) (nach Verfahren von *Gélis* [illegible]); Ann. chim. phys. 54, 40

aus Gold und Zinnsäure darstellt, sind von anderen Forschern, insbesondere von *Berzelius*, Einwände gegen diese Auffassung erhoben worden.

Berzelius stützt sich namentlich auf die Homogenität und Ammoniaklöslichkeit des *Cassius*schen Purpurs. Ihm waren sehr wohl rotgefärbte Mischungen von Gold und Zinnsäure bekannt. Er hob aber hervor, daß die Farbe solcher Gemenge eine trüb ziegelrote sei, daß das Gold sich aus diesen Gemengen mit Königswasser leicht von der Zinnsäure trennen lasse, was beim *Cassius*schen Purpur nicht zutrifft. Die Ammoniaklöslichkeit spricht für eine chemische Verbindung, denn wenn auch die Zinnsäure unter Umständen in Ammoniak löslich ist, so müßte das Gold, nach *Berzelius*, zurückbleiben, wenn es mit der Zinnsäure bloß gemengt wäre. *Berzelius* sah diesen Niederschlag als eine chemische Verbindung von Goldoxyduloxyd mit Zinnoxyduloxyd an.

Nach dieser Auffassung beruht die Ammoniaklöslichkeit des Purpurs auf Salzbildung, ähnlich wie die der Karminsäure.

Gut bereitete Purpurlösungen stehen an Homogenität den kristalloiden Farbstofflösungen kaum nach. Auch das Verhalten des Purpurs gegen Quecksilber führt *Berzelius* zugunsten seiner Auffassung ins Treffen. Metallisches Gold wird bekanntlich sehr leicht von Quecksilber aufgelöst; der *Cassius*sche Purpur gibt bei der Behandlung mit diesem Metall kein Gold an dasselbe ab (vgl. Kap. 29).

Die Elektrolyse der Purpurlösung hat die größte Ähnlichkeit mit der eines Komplexsalzes oder eines als Elektrolyt gelösten Farbstoffes wie Methylorange. Geradeso wie sich bei der Elektrolyse des letzten Salzes die Dimethylamidoazobenzolsulfosäure in kristallinischer Form an der Anode abscheidet, so scheidet sich die „Purpursäure“ gallertartig an der Anode ab.

Zu anderer Auffassung als *Berzelius* gelangte *Buisson*[1]).

Durch Analysen stellte er fest, daß der Goldpurpur keineswegs eine nach einfachen oder multiplen Proportionen zusammengesetzte Verbindung sei. Er sah ihn als Gemenge an, zusammengesetzt nach variablen Verhältnissen.

[1]) *Buisson*, Journ. de Pharm. **16**, 681 (1830).

Nach seiner Auffassung ist „das Gold in diesem Niederschlage im metallischen Zustande“. Diesem schreibt er auch die Ursache der Farbe zu. Eine Zinngoldverbindung kommt nicht dafür in Betracht, da man Gold in roter Farbe auch durch andere Reduktionsmittel erzielen könne. Das Zinnchlorür diene nur zur Reduktion des Goldsalzes zu Gold, mit dem es aber nicht in chemische Reaktion trete. Die variierenden Farbtöne führt er auf verschiedenartige Verteilung des Goldes zurück. Das Zinnoxyd ist seiner Meinung nach an der Farbe nur insofern beteiligt, als es das Gold in feiner Zerteilung halte.

Die Anschauungen *Buissons* kommen im allgemeinen der modernen Auffassung des *Cassius*schen Purpurs recht nahe, es mangelt ihnen jedoch eine eingehendere Beweisführung.

Von *Berzelius* war als besonders beweisend für die Natur des *Cassius*schen Purpurs als chemische Verbindung seine Löslichkeit in Ammoniak angesehen worden, die als Bildung eines löslichen Salzes aufgefaßt wurde. Es genügen jedoch bereits so minimale Mengen von Ammoniak, um große Mengen des Purpurs zu lösen (etwa 3 mg NH_3 auf 1 g Purpur), daß man der hypothetischen „Purpursäure“ ein für eine anorganische chemische Verbindung ungewöhnliches Molargewicht zuschreiben müßte.

Schon dieser Befund spricht gegen die Auffassung des *Cassius*schen Purpurs als chemische Verbindung.

Der endgültige Beweis für dessen Natur als kolloides Aggregat wurde erbracht durch die Synthese aus seinen Bestandteilen: aus kolloidem Golde und kolloider Zinnsäure[3]).

Es gelingt leicht, durch Mischen von kolloidem Gold mit kolloider Zinnsäure und Fällen mit stark verdünnten Säuren einen purpurroten Niederschlag zu erzielen, der in seinen Eigenschaften mit dem *Cassius*schen Purpur übereinstimmt. Wählt man Zinnsäure und Gold in solchen Verhältnissen, wie sie im *Cassius*schen Purpur vorliegen, so erhält man Niederschläge, die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen.

Verwendet man purpurrote Goldlösungen anstatt der hochroten, so ist die Farbe des Niederschlags dieselbe wie die des

[3]) *Zsigmondy*, Liebigs Ann 301, 375 (1898).

aus Zinnchlorür und Goldchlorid gewonnenen Purpurs. Der synthetische Purpur ist geradeso ammoniaklöslich wie der gewöhnliche. (Bei Anwendung von Goldlösung purpurner Farbennuance ist die Farbintensität der synthetischen Purpurlösung genau die gleiche wie die des gewöhnlichen Purpurs gleicher Konzentration.)

Daß der synthetische Purpur das Gold nicht chemisch gebunden enthält, geht schon ohne weiteres aus den bekannten Eigenschaften des elementaren Goldes hervor, dem keinerlei Neigung zukommt, chemische Verbindungen mit so indifferenten Substanzen, wie es die Zinnsäure ist, einzugehen. Ferner bleiben die Goldteilchen bei der Purpurbildung unverändert (trotz der fundamentalen Änderung ihrer Reaktionen), was durch ultramikroskopische Untersuchung bewiesen worden ist. Ein weiterer Beweis liegt darin, daß die Absorptionsspektren des gewöhnlichen und synthetischen Purpurs übereinstimmen [4]).

Dieser Beweis, daß eine von hervorragenden Chemikern früher für eine chemische Verbindung gehaltene Substanz ein kolloides Gemenge oder eine „Kolloidverbindung" darstellt, ist für die Auffassung zahlreicher anderer Kolloidsubstanzen von Wichtigkeit. Geradeso wie der Purpur sind auch viele andere Kolloidmischungen für chemische Verbindungen gehalten worden auf Grund ihres homogenen Aussehens oder ihrer besonderen Reaktionen, die geeignet waren, chemische Verbindungen vorzutäuschen [5]).

Zsigmondy [6]) brachte dies seinerzeit durch folgenden Satz zum Ausdruck: „Als wichtigstes Ergebnis der vorliegenden Untersuchung [7]) betrachte ich die Erkenntnis, daß ein Ge-

[4]) Eine lange nach der Synthese des *Cassius*schen Purpurs aufgestellte Hypothese faßt diesen wieder im Anschluß an *Berzelius* als chemische Verbindung auf. Die Voraussetzung dafür bildete die Annahme eines oxydartigen Körpers („Porphyratkomplexes") (vergl. *Wo. Pauli*, Koll. Zeitschr. 28, 50 [1921]). In hochroten Goldhydrosolen, die mit kolloider Zinnsäure Purpur geben, wurden jedoch Goldoxyde nicht einmal in Spuren gefunden (vergl. Kap. 28), so daß die genannte Hypothese mit der Erfahrung in Widerspruch steht.

[5]) Vergl. darüber *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide S. 58 (1905).

[6]) *Zsigmondy*, Liebigs Ann. 301, S. 386 (1898).

[7]) *Zsigmondy*, ibid. S. 375.

menge von kolloidalen Körpern sich unter Umständen wie eine chemische Verbindung verhalten kann, und daß die Eigenschaften des einen Körpers in solchen Gemengen durch diejenige des anderen verdeckt werden können.“ Für die Bezeichnung „kolloidales Gemenge“ werden häufig die Ausdrücke „kolloide Mischung“ oder „Adsorptionsverbindung“ gebraucht.

Der synthetisch dargestellte Purpur kann je nach dem Verhältnis der angewandten Mengen von kolloider Zinnsäure und Goldhydrosol und auch der Art der Aggregation in verschiedenen Farbtönen und -intensitäten auftreten.

Verschieden fein zerteilte Präparate kann man gewinnen, indem man ein nach der oben gegebenen Methode hergestelltes Gel von *Cassius*schem Goldpurpur mit verschiedenen Mengen von Alkali (KOH) peptisiert.

Auf diese Weise hergestellte Hydrosole, die auf 1 Mol. K_2O je 50, 25, 10 und 2 Mole SnO_2 enthielten, hatten Teilchen von annähernd 270 $\mu\mu$, 160 $\mu\mu$, 70 $\mu\mu$ und 3 $\mu\mu$ bzw.[8]).

Chemisch zeigt der gelöste *Cassius*sche Goldpurpur Eigenschaften sowohl des Goldes als auch der Zinnsäure.

Für sein kolloidchemisches Verhalten sind im wesentlichen die Eigenschaften der kolloiden Zinnsäure[9]) bestimmend. Elektrolyte bedingen erst bei wesentlich höheren Konzentrationen als in Goldhydrosolen Fällung. Diese erfolgt in rotgefärbten Flocken, deren Peptisierbarkeit durch Alkalien ausschließlich der darin enthaltenen Zinnsäure zuzuschreiben ist. Auch die bereits erwähnte verschieden weitgehende Aufteilbarkeit des Gels unter dem Einfluß wechselnder Mengen peptisierender Mittel ist eine Eigenschaft der Zinnsäure[10]).

Kapitel 37.

Geschütztes kolloides Gold

Bekanntlich können sehr geringe Mengen vieler resolubler Kolloide (Schutzkolloide; vgl. Kap. 32) kolloide Goldlösungen

[8]) *Baumann*, Inaug.-Diss Göttingen 1921.

[9]) Vergl. *Zsigmondy*, Lehrb. d. Kolloidchemie 3. Aufl. Kap. 69—78.

[10]) *Zsigmondy*, Lehrb. d. Kolloidchemie 3. Aufl. Kap. 78.

vor der Koagulation durch Elektrolyte oder durch Eintrocknen schützen. Kolloide Lösungen, die neben Goldultramikronen noch schützende Stoffe enthalten, weichen in ihrem Verhalten von den reinen Goldhydrosolen wesentlich ab. Neben der bereits erwähnten Unempfindlichkeit gegen Elektrolyte zeigen sie durchweg die Eigenschaften des jeweils angewandten Schutzkolloides. So sind z. B. Goldhydrosole, die Gelatine enthalten, durch Kochsalz und andere Elektrolyte nicht mehr ohne weiteres fällbar. Gerbsäure oder Alkohol jedoch wirken auf derartige Präparate koagulierend, analog ihrer Wirkung auf Gelatinelösungen.

Demnach sind derartige kolloide Systeme, die neben kolloid zerteiltem Golde auch noch andere Kolloide enthalten, nicht mit den reinen Goldhydrosolen zu vergleichen.

Geschützte Goldhydrosole sind leicht zu gewinnen, wenn das Schutzkolloid schon bei der Herstellung hinzugefügt wird oder dabei aus den angewandten Reagenzien entsteht; vielfach wird es gleichzeitig selbst als Reduktionsmittel benutzt.

Dies gilt z. B. von den Goldhydrosolen, die nach einem von *Paal*[1]) angegebenen Verfahren durch Reduktion relativ konzentrierter Goldchloridlösungen mit protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium hergestellt werden.

Paal hat mehrere experimentelle Modifikationen seines Verfahrens angegeben. Im allgemeinen verfährt man nach folgender Vorschrift: In eine Lösung von protalbin- bzw. lysalbinsaurem Natrium wird gelöstes Goldchlorid gegeben; der zunächst entstehende Niederschlag wird durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge gelöst. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht ein intensiv rotes Hydrosol, das durch Dialyse gereinigt, dann filtriert und eingeengt wird. Durch überschüssigen Alkohol wird das Kolloid gefällt oder durch Eintrocknen abgeschieden. Die nach beiden Methoden gewonnenen Trockenpräparate (harte, bronzeglänzende Körnchen) erwiesen sich selbst nach langem Liegen als erneut zu einer roten, dem ursprünglichen Hydrosol gleichen Flüssigkeit zerteilbar.

---

[1]) *Paal*, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 35, 2236—2244 (1902).

Dieses kolloide Gemenge kann auch durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure oder Salzsaure abgeschieden werden. In Wasser ist dieser Niederschlag nicht löslich, hingegen wird er durch Alkalien wieder peptisiert. Durch Zusatz überschüssiger Säure erfolgt Koagulation des Hydrosols unter Farbumschlag, der durch Alkali nicht mehr reversibel ist.

Das Verfahren von *Paal* hat für die Herstellung geschützten kolloiden Goldes industrielle Anwendung gefunden. Zwei patentierte Verfahren der Firma *Kalle & Co* [2]) beruhen z. B. auf Anwendung von Schutzkolloiden.

Gleichzeitig als Reduktionsmittel und Schutzkolloid wirkt auch das Tannin, das zuerst von *Garbowski* [3]) zur Herstellung von kolloidem Gold angewandt wurde. *Wo. Ostwald* [4]) benutzte das Tannin zur Herstellung eines roten kolloiden Goldpräparates, das wegen seiner Beständigkeit für Vorführungszwecke geeignet erscheint, soweit nicht die charakteristischen Eigenschaften reiner Goldhydrosole daran demonstriert werden sollen.

Vielfach wurden zur Herstellung kolloider Goldzerteilungen ätherische Öle [5]), Kohlehydrate [6]), aromatische Phenole [7]) und auch andere hohermolekulare bzw. kondensationsfähige organische Verbindungen benutzt. Die mit Hilfe dieser Substanzen gewonnenen Präparate zeigen oft eine auffallende Beständigkeit, und bei der Diskussion der an ihnen beobachteten Erscheinungen darf man die Wahrscheinlichkeit nicht außer acht lassen, daß sie neben Gold auch noch andere Korper in kolloider Zerteilung enthalten.

---

[2]) *Kalle* u. *Co*, D.R.P. 12p 170488 vom 14 VII. 1900 (1. V 1906), Chem Zentralbl. 1906 I S. 1808 und D R P. 12p 180730 vom 20. VII 1901 (25 I. 1907); Chem. Zentralblatt 1907 I 856

[3]) *Garbowski*, Ber. d. deutsch. chem Gesellschaft 36, 1215 (1903)

[4]) *Wo. Ostwald*, Kleines Praktikum der Kolloidchem, Leipzig 1920, S. 2.

[5]) *Vanino* u. *Hartl*, Ber. d deutsch. chem. Gesellschaft 39, 1696 (1906).

[6]) *Vanino*, Kolloidzeitschr. 2, 51 (1907) und *Leidler*, Kolloidzeitschr. Suppl. 1, 28 (1907).

[7]) *Stöckl* u. *Vanino*, Zeitschr f. physik. Chemie 30, 98—112 (1899); *Henrich*, Ber. d. deutsch chem. Ges 36, 609—616 (1903), *Garbowski*, Ber d. deutsch. chem Ges. 36, 1215—1220 (1903).

Es sei hier auch an das bereits früher mitgeteilte Verfahren von *v Weimarn*[8]) (vgl. Kap. 5) erinnert, der Goldchlorid reduzierte mit einer relativ konzentrierten alkalischen Losung von Formaldehyd. Die in dieser enthaltenen hochmolekularen Kondensationsprodukte wirken als kräftiges Schutzkolloid.

Gutbier, der mit seinen Schülern eine große Reihe von Schutzkolloiden untersuchte, stellte geschützte kolloide Goldlösungen her, indem er dem Goldchlorid zunächst das organische Kolloid und dann erst das Reduktionsmittel hinzufügte. Unter Anwendung von Gummiarabikum[9]), Stärke[10]), Extrakt von isländischem Moos[11]), Leinsamenschleim[12]), Schleim der Eibischwurzel[13]), Quittenschleim[14]) und Saponin[15]) wurden kolloide Goldpräparate erhalten, die weitgehend stabil und nach dem Eintrocknen ganz oder zum größten Teil reversibel waren. Die so dargestellten kolloiden Lösungen zeigten durchweg den Charakter der angewandten Schutzkolloide; auch Änderungen in deren Vorbehandlung prägten sich im Verhalten der mit ihnen gewonnenen geschützten Goldhydrosole weitgehend aus.

Schließlich sei noch eine Methode erwähnt, ohne Anwendung eines eigentlichen Schutzkolloides Lösungen, die kolloid zerteiltes Gold enthalten, unter Bedingungen herzustellen, bei denen sonst ohne jeden Zusatz das Metall als Pulver ausfallen würde[16]).

Ist in der Lösung von Goldchlorid kolloide Kieselsäure[17]) anwesend[18]), so wird beim Zusatz des Reduktionsmittels, selbst

---

[8]) *v. Weimarn*, Kolloidzeitschr. 36, 1—12 (1925).
[9]) *Gutbier*, Kolloidzeitschr. 9, 175 (1911).
[10]) *Gutbier* u. *Weingartner*, Kolloid. Beih. 5, 244 (1913).
[11]) *Gutbier*, *Huber* u. *Kuhn*, Kolloidzeitschr. 18, 57 (1916).
[12]) *Gutbier*, *Huber* u. *Kuhn*, Kolloidzeitschr. 18, 263 (1916).
[13]) *Gutbier* u. *Weise*, Kolloidzeitschr. 19, 230 (1916).
[14]) *Gutbier* u. *Wagner*, Kolloidzeitschr. 19, 287 (1916).
[15]) *Gutbier*, *Huber* u. *Haug*, Kolloidzeitschr. 24, 25 (1921).
[16]) Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie 5. Aufl. Kap. 80.
[17]) Diese übt auf reine Goldhydrosole keinen bemerkbaren Schutz aus.
[18]) Vergl. *Küspert*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2815 (1902).

bei relativ hohen Goldkonzentrationen, die Bildung gröberer Teilchen verhindert, und es entstehen klare Hydrosole.

Man kann sich vorstellen, daß das Goldsalz oder das daraus reduzierte Metall im Entstehungsmoment von den Kieselsäureteilchen adsorbiert wird und dadurch in äußerst feiner Zerteilung verharrt. Eine diesbezügliche Untersuchung von *Hiege*[19]) bestätigte diese Auffassung[20]).

Geschütztes kolloides Gold findet außer für gewisse Vorführungszwecke auch Verwendung bei der Untersuchung biologischer und medizinischer Fragen. So untersuchte *J. Voigt*[21]) das Schicksal des kolloiden Goldes im lebenden Körper. Beobachtungen, die bei diesen Untersuchungen gemacht wurden, gestatten auch eine Reihe interessanter histologischer Schlüsse.

Die bei Anwesenheit von Schutzkolloiden gewonnenen kolloiden Goldpräparate sind bezüglich ihres Zerteilungsgrades meist nicht gut definierbar und reproduzierbar. Benötigt man für irgendwelche Zwecke stabile kolloide Goldlösungen gewünschten definierten und reproduzierbaren Zerteilungsgrades, dann wird man zweckmäßig zunächst ein reines Goldhydrosol mit den gewünschten Eigenschaften, z. B. nach dem Keimverfahren herstellen und dieses nachträglich schützen. Derart hergestellte geschützte Goldhydrosole werden z. B. mit Erfolg angewandt zur Prüfung der Porenweite von Membranfiltern (vgl. Kap. 13).

19) *Hiege*, Zeitschr. f. anorg Chemie 91, 141—185 (1915)

20) Die beobachteten Farbänderungen erklären sich u a. aus unregelmäßigem Wachstum der Kristallkeime (Kap. 24).

21) *J. Voigt*, *Virchows* Archiv 1925 und persönl. Mitt an d Verf

SACHVERZEICHNIS.

AUTORENVERZEICHNIS.

Buchdruckerei von Robert Noske in Borna-Leipzig.